Darstellung und Reaktionen von Tetrathiooxalsäureestern

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie

der Philipps-Universität Marburg (Lahn)

vorgelegt von

Josef Quante

aus Recklinghausen/NRW

Marburg/Lahn 1979

Darstellung und Reaktionen von Tetrathiooxalsäureestern

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie

der Philipps-Universität Marburg (Lahn)

vorgelegt von

Josef Quante

aus Recklinghausen/NRW

Marburg/Lahn 1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 15.1.1979

Tag der mündlichen Prüfung : 31.1.; 6.2.1979

Berichterstatter : Prof. Dr. K. Hartke

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit entstand am
Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Philipps-
Universität Marburg/Lahn auf Anregung
und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Klaus Hartke.

Für seine großzügige Unterstützung
und wohlwollende Förderung möchte
ich Herrn Professor Hartke an dieser
Stelle herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0032

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
I.	Versuche zur Darstellung von Tetrathiooxalsäureestern	
1.	Einleitung	1
2.	Herstellung der Ausgangsverbindungen 1,4,2,	5
2.1.	Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1)	5
2.2.	Dimethylthioacetonitril (2)	5
2.3.	Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)	7
3.	Halogenierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1)	10
3.1.	Chlorierung mit Hilfe von N-Chlor-succinimid	10
3.2.	Chlorierung mit Hilfe von tert.Butylhypochlorit	13
4.	Umsetzung des Chlorierungsproduktes 3 mit Methylmercaptan und Natriummethylsulfid	14
5.	Versuche zur Umsetzung von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3) mit Nucleophilen wie Thiosulfat, Methylxanthogenat und Rhodanid	15
6.	Chlorierung von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)	21
7.	Versuche zur Klärung des Reaktionsweges bei der Dimerisation von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1)	22
8.	Versuche zur Methylierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) und Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)	27

Seite

8.1. Methylierung von 1 28

8.2. Methylierung von 4 29

9. Umsetzung von Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1) mit Chlorcarbonylsulfenyl-chlorid 31

9.1. Silylierung von Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1) 34

9.2. Umsetzung von silyliertem Methylthio-dithio-essigsäuremethylester (1) mit Chlorcarbonyl-sulfenylchlorid 36

10. Herstellung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) durch Addition von Chlorcarbonyl-sulfenylchlorid an Dimethylthioethin 37

10.1. Umsetzung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid an Dimethylthioethin 39

10.2. Umsetzung zum Ringschlußprodukt 40

11. Cyclisierung von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dialkyldithiocarbaminaten zu 4,5-Dimethylthio-2-dialkylamino-1,3-dithiolium-Salzen 40

11.1. Herstellung von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dithiocarbaminaten 41

11.2. Ringschlußreaktion 43

11.3. Schwefelung von 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithioliumbromid (14a) 45

11.4. Hydrolyse von 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithioliumbromid (14a) 45

11.5. Synthesemöglichkeiten mit Hilfe des Ring-schlußverfahrens 46

Seite

12. Herstellung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid 48

13. Herstellung von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19) und 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21) durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid 51

14. Weitere Synthesemöglichkeiten 54

15. Entschwefelung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) 54

16. Entschwefelung von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19) und 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21) 58

17. Synthese von Tetrathiooxalsäuredimethylester (TTOE) 61

18. Versuche zur Darstellung "cyclischer" Tetrathiooxalsäureester 70

19. Versuche zur Synthese von Tetrathiooxalsäurediphenylester 75

II. Reaktionen von Tetrathiooxalsäuredimethylester (TTOE)

1. Umsetzung von TTOE mit Ammoniak und Aminen 77

2. Cycloadditionen von TTOE 78

2.1. Einleitung 78

2.2. 4 + 2 → 6 Cycloadditionen
Alkene als Dienophilkomponente 83

2.2.1. Umsetzung von TTOE mit Norbornadien 84

		Seite
2.2.2.	Umsetzung von TTOE mit Norbornen	86
2.2.3.	Umsetzung von TTOE mit Methylencyclobutan	88
2.2.4.	Umsetzung von TTOE mit Cyclopenten	90
2.2.5.	Umsetzung von TTOE mit Cyclohexen	90
2.2.6.	Umsetzung von TTOE mit 1-Penten	92
2.2.7.	Umsetzung von TTOE mit Allylchlorid	94
2.2.8.	Umsetzung von TTOE mit Styrol	94
2.2.9.	Umsetzung von TTOE mit Ethylvinylether	96
2.2.10.	Umsetzung von TTOE mit 3,4-Dihydro-2-H-pyran	97
2.2.11.	Umsetzung von TTOE mit Piperidino-cyclohexen	99
2.2.12.	Umsetzung von TTOE mit Tetramethylthioethylen	100
2.2.13.	Umsetzung von TTOE mit Acrylsäurenitril	101
2.2.14.	Umsetzung von TTOE mit Maleinsäureanhydrid	102
2.2.15.	Umsetzung von TTOE mit Tetracyanethylen	104
2.2.16.	Schlußbetrachtung	105
2.3.	4 + 2 → 6 Cycloadditionen Alkine als Dienophilkomponente	
2.3.1.	Umsetzung von TTOE mit 1-Pentin	108
2.3.2.	Umsetzung von TTOE mit Propargylchlorid	110
2.3.3.	Umsetzung von TTOE mit Phenylacetylen	112
2.3.4.	Umsetzung von TTOE mit Acetylendicarbonsäure-methylester	113
2.4.	2 + 4 → 6 Cycloadditionen TTOE als Dienophil	121
2.4.1.	Umsetzung von TTOE mit Anthracen	122
2.4.2.	Umsetzung von TTOE mit 2,3-Dimethylbutadien	123
2.4.3.	Umsetzung von TTOE mit Cyclopentadien	125

Seite

2.5. 4 + 1 → 5 Cycloadditionen 132

2.5.1. Umsetzung von TTOE mit Butylisonitril 133

2.5.2. Umsetzung von TTOE mit Triphenylphosphin 136

Zusammenfassung 144

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen 149

Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) 151

Dimethylthioacetonitril (2) 152

Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3) 154

Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) 155

2,3-Dimethylthio-tetrathiobernsteinsäuremethylester (5a+5b) 157

Dimethyl-(methyldithiocarboxy-methyl)-sulfoniumperchlorat (6) 159

Trimethylthioethylen (7) 161

Tetramethylthioethylen (8) 162

cis/trans(1,2-Dimethylthio-vinyl)-4-nitrobenzoesäure-S-ester (9a+9b) 163

cis/trans Thiokohlensäure-S-(1,2-Dimethylthio-2-chlor)-vinyl-methylester (10a+10b) 165

Morpholinothiocarbamoylchlorid (11) 166

cis/trans (1,2-Dimethylthio-vinyl)-morpholinodithiocarbaminat (12a+12b) 167

cis/trans (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dimethyldithiocarbaminat (13a+13b) 168

Seite

4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-bromid (14a) 169

4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-perchlorat (14b) 169

4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) 171

Dimethyltrithiocarbonat (16) 174

2,4,5-Trimethylthio-1,3-dithiolium-perchlorat (17) 175

4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) 176

4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19) 178

1,3-Dithiolan-2-thion (20) 179

4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21) 180

1,3-Dithian-2-thion (22) 182

4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (23) 183

4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (24) 184

Tetrathiooxalsäuredimethylester (25) und sein Dimeres 186

3,5,6-Trimethylthio-3-methyldithiocarbonyl-1,2,4-trithiin (25a)

α-Phenylthio-thioacetamid (26) 187

N,N'-Dibenzyldithiooxamid (27) 189

5,6,12,13-Tetramethylthio-4,7,11,14-tetrathia-1,10-exo-3,8-exo-tetracyclo[8,4,$0^{1,10}$,$1^{2,9}$,$0^{3,8}$]5,12-pentadecadien (28) 191

4,5-Dimethylthio-3,6-dithia-2,7-exo-tricyclo[6,2,1,$0^{2,7}$]4-undecen (29) 192

3-Hydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin-2-spiro-1'-cyclobutan (30) 194

4a,6,7,7a-Tetrahydro-2,3-dimethylthio-5-H-cyclopenta[b]1,4-dithiin (31) 195

Seite

4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-2,3-dimethylthio-cyclohexa[b]1,4-dithiin (32) 196

2,3-Dihydro-5,6-dimethylthio-2-propyl-1,4-dithiin (33) 198

2-Chlormethyl-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (34) 199

2,3-Dihydro-5,6-dimethylthio-2-phenyl-1,4-dithiin (35) 201

2,3-Dihydro-2-ethoxy-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (36) 202

4a,7,8,8a-Tetrahydro-2,3-dimethylthio-6-H-1,4-dithiino[2,3-b]pyran (37) 204

2-Cyan-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (38) 205

4a,5,7,7a-Tetrahydro-5,7-dioxo-2,3-dimethylthio-1,4-dithiino[2,3-c]furan (39a) 206

2,3-Dicarboxy-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (39b) 207

2,3-Dimethylthio-5-propyl-1,4-dithiin (40) 209

5-Chlormethyl-2,3-dimethylthio-1,4-dithiin (41) 210

2,3-Dimethylthio-5-phenyl-1,4-dithiin (42) 211

2,3,5,6-Tetramethoxycarbonyl-7,8-dimethylthio-1,4-dithiocin (43) (Strukturvorschlag) 213

5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methylthio-6-methyldithio-carbonyl-2-H-thiin (44) 214

4,5,9-Trimethylthio-9-methyldithiocarbonyl-3,6,10-trithia-2,7-exo-tricyclo[6,2,1,$0^{2,7}$]4-undecen (45) 215

5,6-Dimethylthio-4,7-dithia-1,10-endo-3,8-exo-tetracyclo[8,3,0,$1^{2,9}$,$0^{3,8}$]5,11-tetradecadien (46) 217

2-Butylimino-4,5-dimethylthio-1,3-dithiol (47) 218

4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol (48) 220

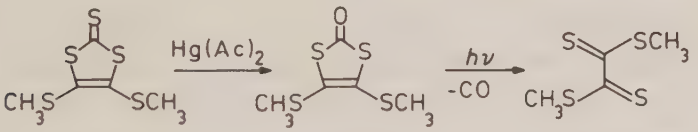
Literaturverzeichnis 222

Theoretischer Teil

I. Versuche zur Darstellung von Tetrathiooxalsäureestern

1. Einleitung

Die erfolgreiche Synthese von Tetrathiooxalsäuredimethylester (TTOE) [+] gelang K. Hartke, R. Matusch und Th. Kissel [1] durch photochemische Decarbonylierung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18), welches durch Entschwefelung [1] mit Quecksilber(II)acetat aus 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) hergestellt werden kann [++].

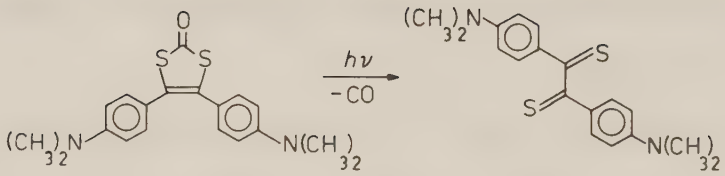


15 18 25

Die Anregung zu diesem Syntheseschritt kam von de Mayo [2], der durch Photolyse von 4,5-Bis-(-p-dimethylaminophenyl)-1,3-dithiol-2-on ein aromatisches 1,2-Dithioketon erhalten hatte.

+) Im folgenden verwandte Abkürzung

++) Die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen werden mit Zahlen versehen, andere Verbindungen mit Buchstaben oder nur namentlich erwähnt.

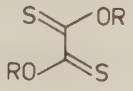


Durch die photochemische Synthese wurde zum ersten Mal der Beweis erbracht, daß es sich bei dem TTOE um eine isolierbare Verbindung handelt und nicht um ein kurzlebiges Intermediat.

In der Literatur war allerdings die vermeintliche Synthese von TTOE schon dreimal beschrieben worden. Die ersten Berichte hierzu kommen von Sakurada [3], der aufbauend auf den Untersuchungen von Matsui [4] durch Umsetzung von Diiminodithioloxalsäureestern mit Schwefelwasserstoff den TTOE erhalten haben will. Fetkenheuer [5] und Woodburn [6] konnten bei Nacharbeitung dieser Experimente den TTOE nicht darstellen.

Fetkenheuer hatte jedoch auf Grund sehr alter Literaturangaben [7-10] auf einem anderen Wege versucht, die Synthese vom TTOE zu realisieren. Bei der Reduktion von Schwefelkohlenstoff durch Natriumamalgam bzw. Natrium in flüssigem Ammoniak erhielt er nach Methylierung eine Substanz, von der er auf Grund elementaranalytischer Daten sowie einer Molmassenbestimmung annahm, daß es sich um den TTOE handele. Hoppe [11] konnte aber auf Grund spektraler Daten zeigen, daß hierbei nicht TTOE sondern 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) vorlag. Er selber hatte im Zuge seiner Dissertation die Dithionoxalsäuredialkylester vom Typ a [12] in einer bequemen

Synthese mit guten Ausbeuten zugänglich gemacht und durch Umsetzung dieser Ester mit Alkalimercaptiden in einer Umesterung vergeblich versucht, den TTOE zu synthetisieren.



a

Hartzler [13] will bei der Synthese von Tetrathiooxalatpolymeren das monomere Natriumtetrathiooxalat durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Naphthalin-Natrium erhalten haben. Wie Kissel jedoch in seiner Dissertation [1] zeigen konnte, entsteht bei Nacharbeiten der Vorschrift das Dimethyltrithiocarbonat (16). Letzterer hatte auch auf einigen anderen Wegen versucht, den TTOE zu synthetisieren, so z.B.

a) durch Schwefelung von Dithioloxalsäureestern [14-16]
b) durch Umsetzung von Diiminodithioloxalsäureestern [17-21] bzw. Diiminodithioloxalsäureester-hydrochloriden [22] mit Schwefelwasserstoff
c) über bislang unbekannte acylierte und sulfonylierte Diiminodithioloxalsäureester [23]
d) durch Thiolyse von 1,2-Dialkanthiol-1,2-dipyrrolidinoethylidinumsalze [24,25]
e) durch Synthesen über halogenierte Dialkanthiol-ethane [26]
f) über eine nucleophile Thioacylierung
g) mit Hilfe oxidativer Methoden

und in seiner Diplomarbeit [27])

h) durch den Versuch der Synthese von Säurehalogeniden der Dithionoxalsäure mit "nackten" Anionen [28]) bzw. durch Sulfhydrolyse eines entsprechend substituierten geminalen Difluorids [29])

All diesen Bemühungen war jedoch ein negativer Erfolg beschieden.

In der vorliegenden Arbeit galt es zunächst zu überprüfen,

a) ob noch eine direkte Synthese von TTOE ohne photochemische Decarbonyllierung - wie in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben - möglich ist.

b) Ob eine einfachere Synthese für 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) bzw. -2-on (18) entwickelt werden kann, die mit guten Ausbeuten verläuft. Nur unter diesen Voraussetzungen waren ausreichende Mengen TTOE verfügbar, um sein Reaktionsverhalten eingehend studieren zu können. Die bislang erhaltenen Mengen an entsprechenden Vorstufen sind in keinem Falle ausreichend.

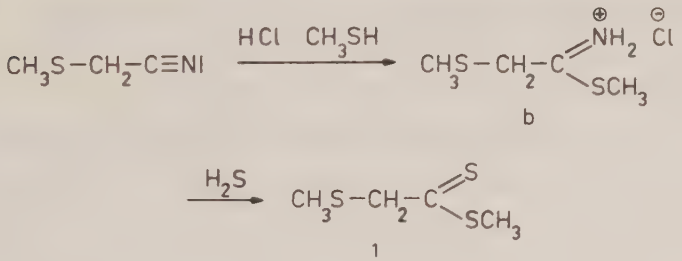
Im zweiten Teil der Arbeit wird das Reaktionsverhalten des TTOE durch Umsetzungen untersucht.

Zwei wichtige Ausgangsverbindungen für das erste Ziel dieser Arbeit sind Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) und Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4).

2. Herstellung der Ausgangsverbindungen Methylthio-dithio-essigsäuremethylester (1), Dimethylthio-dithioessigsäure-methylester (4) und der Vorstufe Dimethylthioacetonitril (2)

2.1. Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1)

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für diesen Dithioester ist Methylthioacetonitril. Durch Addition von Methylmercaptan an die Nitrilgruppe in Gegenwart von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Dioxan erhält man Methylthio-thioimidoessigsäure-methylester-hydrochlorid (b), welches in Pyridin beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zum entsprechenden Dithioester umgesetzt wird. Es handelt sich hier um einen der üblichen Synthesewege zur Darstellung von Dithioestern, wie er auch zur Herstellung des zugehörigen Thionesters genutzt wurde [30].



2.2. Dimethylthioacetonitril (2)

Die Synthese von Dimethylthioacetonitril war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Wurde analog den Bedingungen bei Methylthioacetonitril Chlor-methylthioacetonitril [31] mit

einer alkoholischen Lösung von Natriummethylsulfid umgesetzt, so entstanden braunschwarze Teere auf ungeklärten Wegen. Denkbar wäre, daß a) in dem polaren Lösungsmittel Ethanol auf Grund der C-H Acidität von Chlor-methylthioacetonitril das nucleophile Carbanion selbst gebildet wird bzw. in ein Thiocarben [33] übergeht und durch Weiterreaktion uneinheitliche Nebenprodukte liefert oder b) durch den Zutritt von Luftsauerstoff Oxidationsprozesse initiiert werden. Letztere Möglichkeit ließ sich durch Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausschließen. Hierbei entstand ein Gemisch von Flüssigkeiten, dessen IR- und NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß die Nitrilgruppe in das Reaktionsgeschehen miteinbezogen worden war. Auf eine genauere Identifizierung und Trennung dieser Substanzen wurde verzichtet.

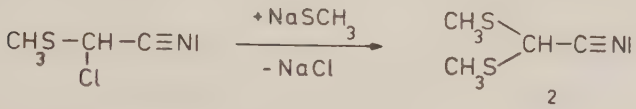
Teerige Produkte entstanden auch bei der Umsetzung von Chlor-methylthioacetonitril mit Methylmercaptan in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Triethylamin.

Wurde hingegen die alkoholische Natriummethylsulfidlösung durch eine Suspension von Natriummethylsulfid in Tetrahydrofuran ersetzt und ohne Kühlung gearbeitet, so konnte Dimethylthioacetonitril mit einer Ausbeute von ca. 37 % erhalten werden. Kühlt man während der Zugabe von Chlor-methylthioacetonitril, um ein Erwärmen zu vermeiden, so entstand im wesentlichen nur Methylthioacetonitril, vermutlich durch Reduktion. Aus diesem Grund wurde das Chlorierungsprodukt zur Natriummethylsulfid-Suspensionen hinzugetropft, die zuvor bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels erwärmt worden waren.

Hierbei ergaben sich in Benzol die besten Ausbeuten.

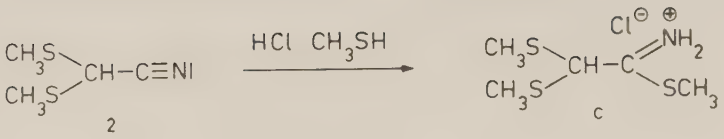
	Ausbeute in %
Dioxan	12
Tetrahydrofuran	22
Benzol	58

Auf eine weitere Optimierung der Ausbeuten und eine nähere Klärung der Umstände wurde zunächst verzichtet.

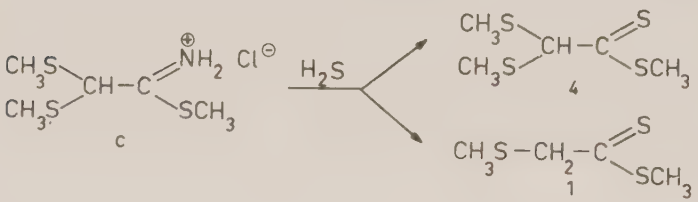


2.3. Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)

Die Herstellung dieses Dithioesters erfolgte analog zur Darstellung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) aus dem zuvor beschriebenen Dimethylthioacetonitril (2). Hierbei ergab sich jedoch, daß nicht nur der gewünschte Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) entstand, sondern auch Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1). Eine genauere Untersuchung zeigte, daß bei der Addition von Methylmercaptan an die Nitrilgruppe mit Hilfe von Chlorwasserstoff noch die Dithioacetal-Struktur erhalten blieb und als einziges Produkt das Dimethylthio-thioimidoessigsäuremethylester-hydrochlorid (c) entstand (siehe Abbildung 1).



Erst die Umsetzung dieses Salzes c mit Schwefelwasserstoff in Pyridin führte dann zu einem Gemisch der beiden Dithioester (siehe Abbildung 2).



Das Verhältnis der Anteile von beiden Dithioestern ergibt sich aus dem Integral im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 2). In dem Gemisch sind ca. 81 % Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) enthalten. Annähernd gleiche Zahlenwerte wurden auch bei anderen Ansätzen gefunden. Die Trennung der beiden Komponenten war bei kleineren Ansätzen mit einer Spaltrohrkolonne möglich. Größere Ansätze ließen sich mit einer normalen Destillationsapparatur trennen, da sich an einer Spaltrohrkolonne auf Grund der langen Destillationsdauer ein großer Teil des Gemisches an Dithioestern zersetzte. Eines der Zersetzungsprodukte, das in der Kühlfalle aufgefangen werden konnte, wurde durch IR-, ^{1}H-, ^{13}C- und Massenspektren als Dimethyltrisulfid identifiziert.

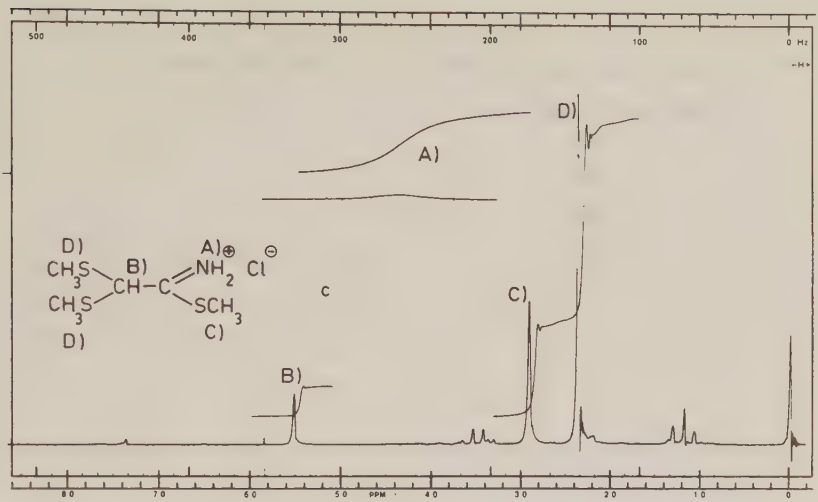


Abbildung 1

Das NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen von Dimethylthio-thio-imidoessigsäuremethylester-hydrochlorid (c). Das schwach angedeutete Triplett und Quartett wird von Etherspuren verursacht.

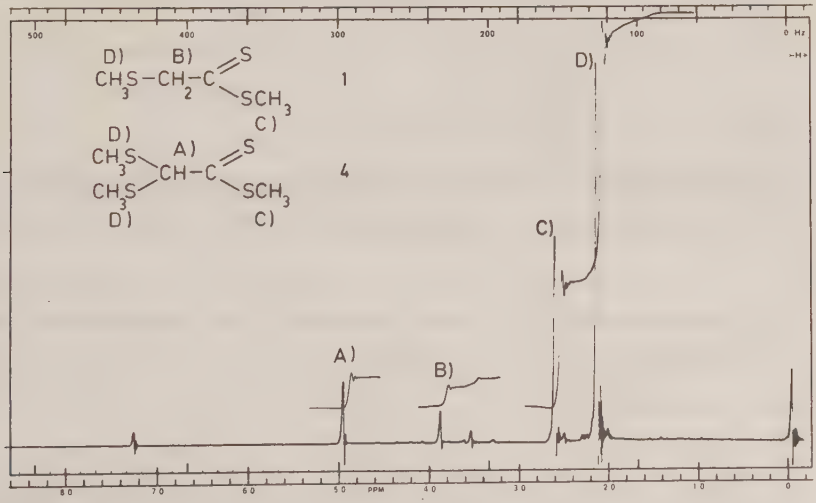


Abbildung 2

Das NMR-Spektrum zeigt das Gemisch der beiden Dithioester. Die Resonanz bei ca. 4 ppm ist der Methylenbrücke für Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) und die Resonanz bei ca. 5 ppm dem Proton an der Dithioacetal-Struktur von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) zuzuordnen.

3. Halogenierung von Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1)

Ziel dieses Syntheseweges war die Halogenierung des oben genannten Dithioesters in α-Position, um durch eine anschließende nucleophile Halogenverdrängung Vorstufen vom TTOE zu erhalten. J.C. Wesdorp [32] und Mitarbeiter beschreiben halogenierte insbesondere bromierte Dithioester als recht instabile Verbindungen. Es blieb also abzuwarten, welchen Einfluß die α-SCH_3-Gruppierung auf die Beständigkeit dieses halogenierten Dithioesters haben würde.

3.1. Chlorierung mit Hilfe von N-Chlorsuccinimid

Unter den vielen Chlorierungsversuchen von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) mit N-Chlorsuccinimid ergaben sich die besten Bedingungen, wenn wie folgt verfahren wurde: Portionsweise Zugabe von N-Chlorsuccinimid zu einer verdünnten Lösung des Dithioesters in Tetrachlorkohlenstoff (2,5 g = 0,016 Mol/150 ml) bei Temperaturen um -25 °C und anschließendes Rühren dieses Ansatzes für ca. eineinhalb Stunden bei einer Temperatur um 0 °C. Nach Abnutschen des entstandenen Succinimids wurde die Lösung ^{1}H-NMR-spektroskopiert (Abbildung 3). Eine Resonanz bei ca. 6 ppm weist auf das Proton der -CHCl-Struktur hin. Für die -CSSCH_3-Protonen ist eine Resonanz bei ca. 2,65 ppm vorhanden, die fast genau die gleiche Lage wie die Protonen im Ausgangsmaterial besitzt. Die SCH_3-Thioethergruppierung hat eine Tieffeldverschiebung von ca. 2,2 ppm

nach ca. 2,38 ppm erfahren, was durch das Vorhandensein eines α-ständigen Chlor-Atoms verständlich ist. Wurde diese verdünnte Lösung des Chlorierungsproduktes ca. 2 - 3 Tage bei einer Temperatur um -5 °C aufbewahrt, so blieben die genannten Resonanzen erhalten. Wurde hingegen das Lösungsmittel vollständig entfernt, zersetzte sich der im rotbraunen öligen Rückstand enthaltene chlorierte Dithioester 3 innerhalb von ca. 1 - 2 Minuten unter Gasentwicklung. Es ist anzunehmen,

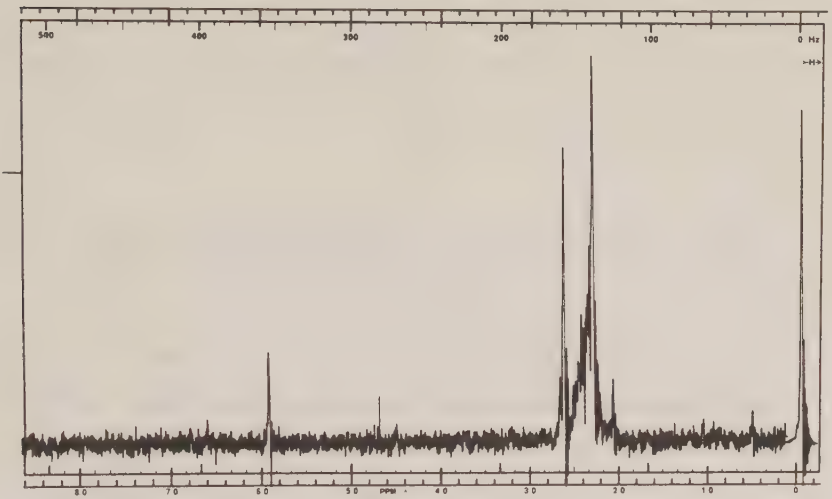
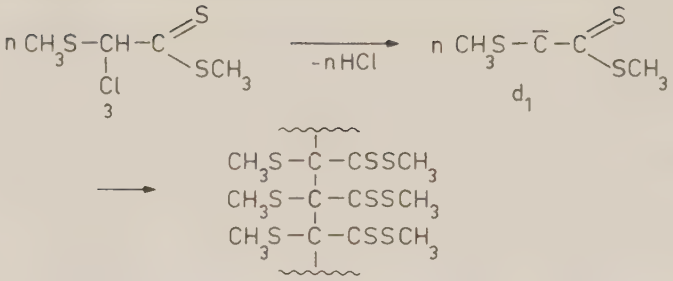


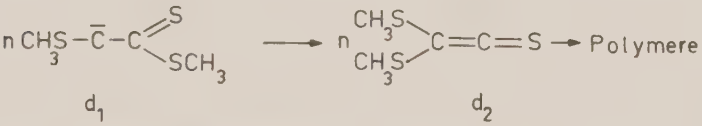
Abbildung 3

Das NMR-Spektrum zeigt die Signale der Reaktionsprodukte, welche bei der Chlorierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester mit N-Chlorsuccinimid entstanden sind.

daß unter Abspaltung von Chlorwasserstoffgas ein Thiocarben d_1 entsteht, welches sich möglicherweise durch Polymerisation stabilisiert.



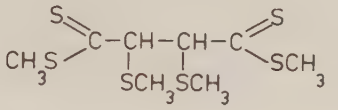
Denkbar ist aber auch die Isomerisierung des Thiocarbens d_1 zu einem Thioketenderivat d_2, welches ebenfalls durch Polymerisation stabile aber uneinheitliche Produkte liefern könnte.



Der chlorierte Dithioester 3 ist also eine recht instabile Verbindung, was mit der chemischen Erfahrung analoger Substanzen [32] im Einklang steht. Dies erklärt auch die Tatsache, daß während der Chlorierung schon ein Teil des chlorierten Esters zerfällt und im ^{1}H-NMR-Spektrum die Resonanzen von Zersetzungsprodukten die Signale von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester umgeben.

Wurde hingegen die Chlorierung bei Temperaturen von -10 °C bis -15 °C über einen Zeitraum von eineinhalb Stunden durchgeführt, so blieb ein Teil des Dithioesters unchloriert.

Es kam aber zur Abscheidung von gelben Kristallen, deren ^{1}H-, ^{13}C-, IR- und massenspektroskopische Untersuchung zeigte, daß hierbei 2,3-Dimethylthio-tetrathiobernsteinsäuremethylester (5a) entstanden war. 5a kann als oxidatives Dimerisationsprodukt von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) angesehen werden. Auf die Bildung dieses Produktes 5a soll an anderer Stelle dieser Arbeit genauer eingegangen werden.



5a

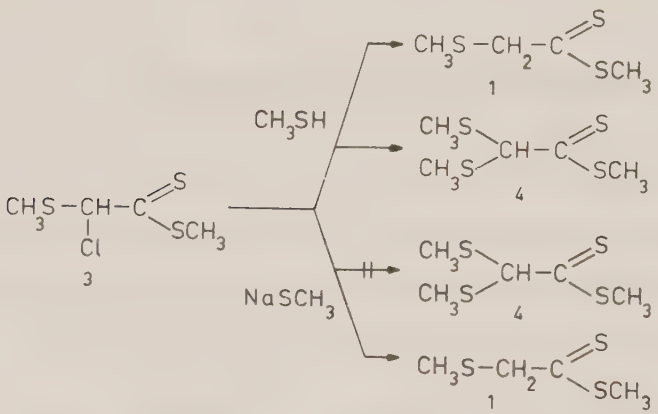
3.2. Chlorierung mit tert.-Butylhypochlorit

Die Chlorierung mit diesem Reagenz wurde bei Temperaturen von -20 °C bis -25 °C in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Die Menge an Nebenprodukten war verhältnismäßig gering. Das Reagenz wurde daher bei den weiteren Chlorierungen genutzt.

Mit anderen Halogenierungsmitteln wie Sulfurylchlorid, 1-Chlor-benzotriazol und einem Brom-Dioxan-Komplex [32] war die Umsetzung wegen der zahlreichen Nebenreaktionen besonders ungünstig.

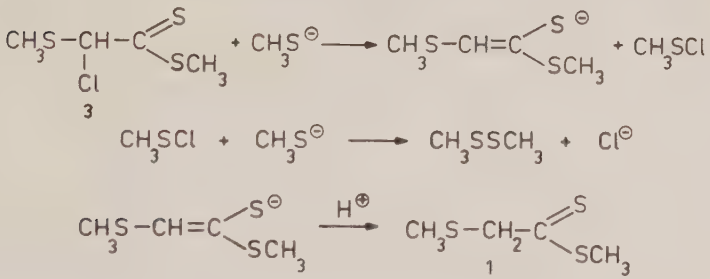
4. Umsetzung des Chlorierungsproduktes 3 mit Methylmercaptan und Natriummethylsulfid

Da aus den vielen Chlorierungsversuchen bisher nur NMR-spektroskopische Hinweise der angenommenen Struktur von Chlormethylthio-dithioessigsäuremethylester (3) vorlagen, sollte mit Nucleophilen wie Methylmercaptan oder Natriummethylsulfid zum vorher beschriebenen Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) umgesetzt werden, um so auf indirektem Weg einen chemischen Beweis für das Chlorierungsprodukt zu erhalten. Dies gelang ohne Base mit Methylmercaptan.



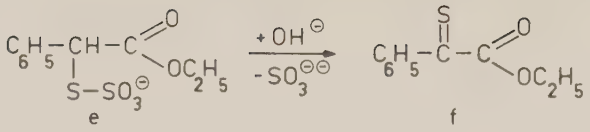
Als Nebenprodukt entstand überraschenderweise der Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1).

Die besten Ausbeuten an Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) lieferte die Chlorierung und anschließende Umsetzung mit Methylmercaptan in n-Hexan. Von beiden Dithioestern war hierbei ca. 70 % des Dimethylthio-Produktes 4 vorhanden, während in Toluol nur ca. 56 % gefunden wurden. Allerdings verschlechterten sich die Ausbeuten in n-Hexan bei größeren Ansätzen. Die Umsetzung von 3 mit Natriummethylsulfid liefert überhaupt keinen Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4), sondern nur 1 mit zahlreichen Nebenprodukten. Eine mögliche Entstehung von 1 erläutert das nachfolgende Reaktionsschema.



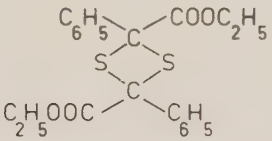
5. Versuche zur Umsetzung von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3) mit Nucleophilen wie Thiosulfat, Methylxanthogenat und Rhodanid.

K. Thimm und J. Voß[34] hatten durch basenkatalysierte Fragmentierung des Bunte-Salzes e eine Möglichkeit gefunden, nicht tautomeriefähige α-Thioxophenylessigsäureethylester f darzustellen.



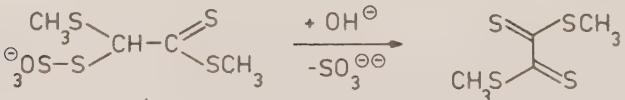
e f

Die blaue Verbindung f ist allerdings nicht sehr lange beständig und wandelt sich auch bei tieferer Temperatur in das 1,3-Dithietan g um.



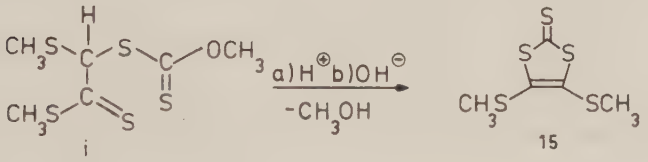
g

Daher sollte die nachfolgende Verbindung vom Typ eines Bunte-Salzes h hergestellt und ihre mögliche Fragmentierung überprüft werden.



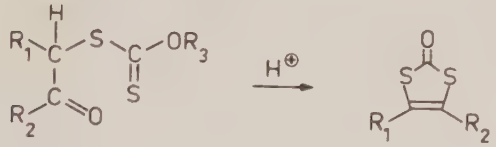
h 25

Im weiteren sollte in Anlehnung an A.K. Bhattacharya und A.G. Hortmann [35] festgestellt werden, ob folgende Verbindung i durch Säure- bzw. Basenkatalyse zum Isotrithion cyclisiert werden kann.



i

Dem oben genannten Arbeitskreis war es nämlich gelungen, die nachfolgenden Verbindungen in 5-Ringe zu überführen.



a)

R_1 = H

R_2 = R

R = H C_6H_5 Br

CF_3 NO_2 OCH_3

R_3 = $OCH(CH_3)_2$

b)

R_1 = H R_2 = CH_3

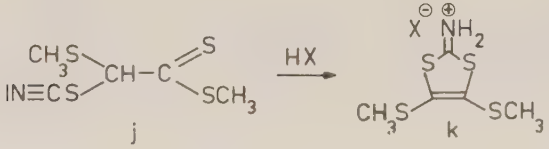
R_1 = R_2 = C_6H_5

R_1 = CH_3 R_2 = C_2H_5

R_1 = R_2 = $-(CH_2)_4-$

R_3 = $OCH(CH_3)_2$

Außerdem sollte eine weitere Ringschlußmöglichkeit mit der Verbindung j untersucht werden. Verbindung k ließe sich dann wahrscheinlich durch Thiolyse zum 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) bzw. durch Hydrolyse zum 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) umsetzen.



j k

Den letzten zwei Reaktionswegen ist gemeinsam, daß sie zu geeigneten Vorstufen für eine photochemische Synthese des TTOE führen, während mit Hilfe des Bunte-Salzes h eine direkte Synthese verwirklicht werden sollte.

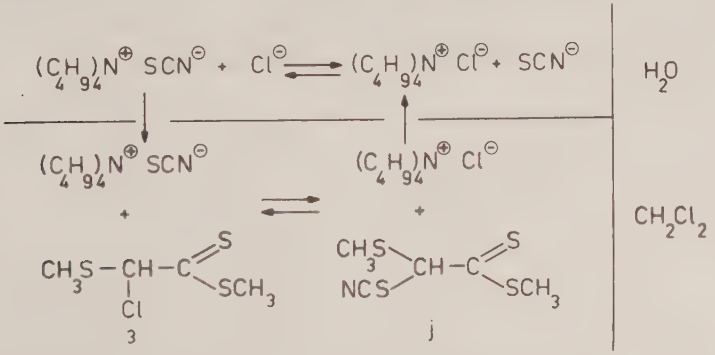
Wie die vorher beschriebenen Umsetzungen schon gezeigt hatten, war eine nucleophile Verdrängung von Chlorid im Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester nur dann möglich, wenn in homogener Phase mit Methylmercaptan gearbeitet wurde. Im Falle der Zugabe eines nicht gelösten Salzes wie Natrium-methylsulfid, blieb die Umsetzung ohne Erfolg. Auch beim kräftigen Rühren einer Lösung des Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylesters (3) mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumthiosulfat im Zwei-Phasen-System war es nicht möglich, eine nucleophile Verdrängung des Chlorid-Ions zu erreichen. In der organischen Phase konnte ein großer Teil an unchloriertem Dithioester zurückgewonnen werden.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde nach anderen Wegen gesucht. Eine weitere Möglichkeit bestand darin, in einer phasentransfer-katalysierten Reaktion die nucleophile Verdrängung vom Chlorid zu erreichen.

Einem Übersichtsartikel von E.V. Dehmlow [36] wurde entnommen, daß bei vergleichbaren nucleophilen Substitutionen Chlorid, Bromid, Jodid, Methansulfonat und p-Toluolsulfonat als Abgangsgruppen dienten und Cyanid, Bromid, Acetat, Jodid, Thiocyanat und Cyanat als Nucleophil fungierten. Deshalb wurde als erstes die Umsetzung von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3) mit dem Nucleophil Rhodanid vorgenommen, da die entsprechende Abgangsgruppe und ihr Nucleophil ein gut untersuchtes Paar darstellt.

$$R{-}Cl \;+\; SCN^{\ominus} \longrightarrow R{-}SCN \;+\; Cl^{\ominus}$$

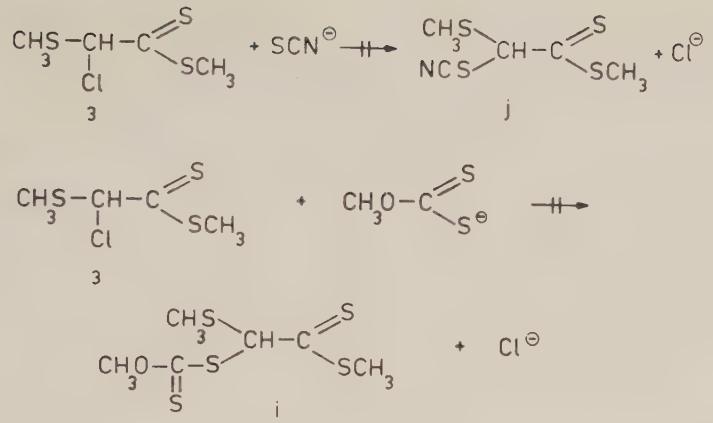
Schematisch läßt sich der katalysierte Phasentransfer für den anstehenden Vorgang folgendermaßen darstellen.



Eingesetzter Katalysator: Tetrabutylammoniumhydrogensulfat

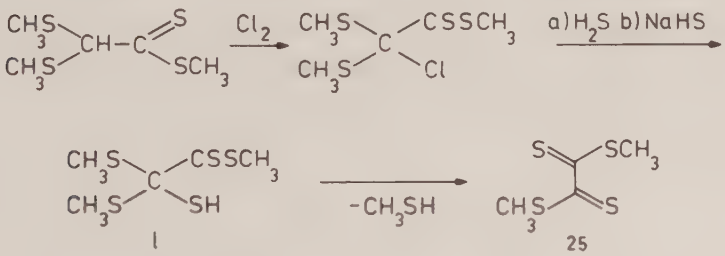
Nach Chlorierung des Dithioesters und Austausch des überwiegenden Teils an Tetrachlorkohlenstoff durch Dichlormethan wurde die organische Phase ca. zweieinhalb Stunden mit der wäßrigen Phase, der vorher der Phasentransferkatalysator, Natriumhydrogencarbonat und das Nucleophil Rhodanid zugesetzt worden war, kräftig durchgerührt. Das willkürlich gewählte Verhältnis von chloriertem Dithioester zu Katalysator betrug 1:1. Nach Aufarbeitung des Ansatzes zeigte sich aber, daß auch unter diesen Phasentransferbedingungen keine Umsetzung zum gewünschten Produkt möglich ist. Daher wurde auf weitere Versuche mit anderen Nucleophilen nach diesem Verfahren verzichtet.

Auch in Dimethylformamid als Lösungsmittel blieb die Reaktion von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3) mit Nucleophilen wie Rhodanid und Methylxanthogenat ohne Erfolg. In Gegenwart von Rhodanid entstanden nur Zersetzungsprodukte, während beim Parallelversuch mit Methylxanthogenat eine geringe Menge an 2,3-Dimethylthio-tetrathiobernsteinsäuremethylester (5a) (siehe Seite 22) gebildet wurde. Letztgenannte Verbindung war auch bei der Chlorierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) mit N-Chlor-succinimid entstanden.



6. Chlorierung von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)

Zweck der Chlorierung dieses Dithioesters war die anschließend geplante Umsetzung des α-Chlorproduktes mit Nucleophilen wie Schwefelwasserstoff oder Natriumhydrogensulfid. Die dabei möglicherweise entstehende Verbindung 1 sollte sofort zum TTOE zerfallen.

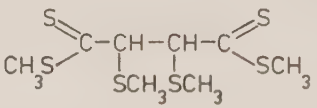


Die Chlorierung von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4) wurde in Tetrachlorkohlenstoff mit tert. Butylhypochlorit vorgenommen. Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Unter-

suchung des Ansatzes ergab aber keine Klarheit darüber, ob das gewünschte Chlorierungsprodukt überhaupt entstanden war. Ein chemischer Beweis sollte daher durch Umsetzung mit Methylmercaptan zum Trimethylthio-dithioessigsäuremethylester erbracht werden, denn Orthothioester der Oxalsäure sind bekannt [37,38]. Nach der Chlorierung wurde dann ca. 15 Stunden mit Methylmercaptan umgesetzt. Dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Ansatzes war aber zu entnehmen, daß neben etwas Ausgangssubstanz 4 keine definierten Produkte auftraten. Dieser Umstand gab die Veranlassung, die Synthese von TTOE über den Zerfall der Verbindung 1 aufzugeben.

7. Versuche zur Klärung des Reaktionsweges bei der Dimerisation von Methylthio-dithioessigsäuremethylester

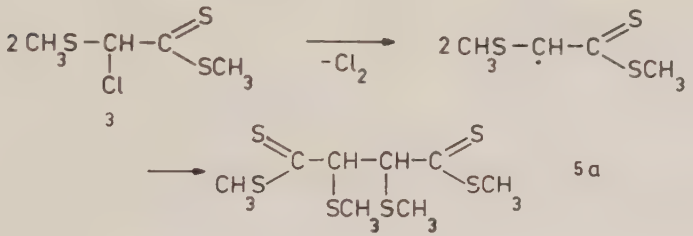
Die Chlorierungsversuche von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) mit N-Chlorsuccinimid (vgl. Seite 13) als auch die Umsetzung dieses chlorierten Dithioesters 3 mit dem Methylxanthogenat-Anion (vgl. Seite 20) lieferten oxidative Dimerisationsprodukte der Ausgangssubstanz, also 2,3-Dimethylthio-tetrathiobernsteinsäuremethylester (5a).



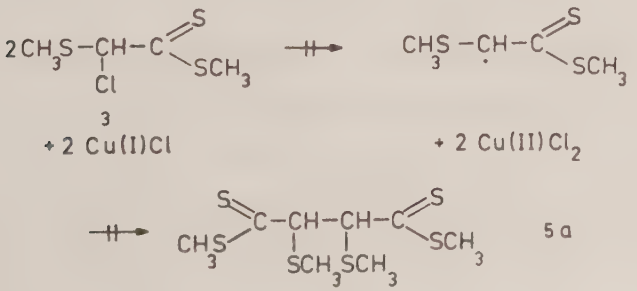
5a

Es war nun von Interesse, die Bildung dieser Substanz zu klären und genauere Bedingungen für ihre Synthese in größeren Mengen zu finden, denn bei der Chlorierung des Dithioesters fielen nur immer kleinere Mengen an.

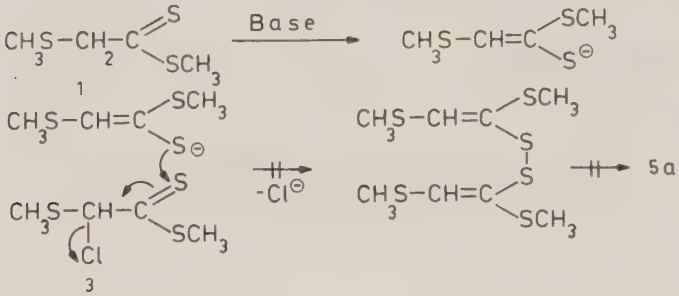
Zunächst wurde versucht, einen Hinweis für radikalische Zwischenstufen zu finden. Die Chlorierung hatte gezeigt, daß der α-Chlor-dithioester 3 instabil ist und sich beim Einengen der Lösung zersetzt. Bei homolytischer Spaltung der C-Cl-Bindung könnten Radikale entstehen, deren Dimerisierung zum beobachteten Reaktionsprodukt führt.



Daher wurde der chlorierte Dithioester längere Zeit mit Cu(I)Cl in Tetrachlorkohlenstoff gerührt. Dabei beobachtete man lediglich Zersetzung unter Schwarzfärbung. Vermutlich finden Entschwefelungsreaktionen statt.



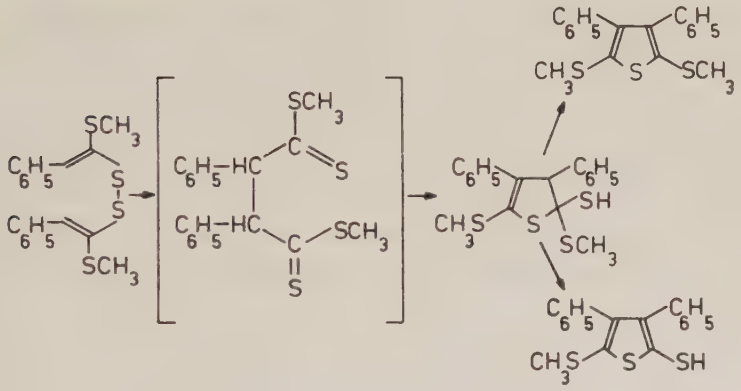
Eine ionische Bildung des Dimerisationsproduktes sollte durch Basen begünstigt werden. Hierzu wurde der Dithioester 1 chloriert und dann mit einer äquivalenten Menge an unchloriertem Dithioester 1 umgesetzt. Dies wurde einmal mit und ohne Triethylamin getan. Denkbar wäre ein nucleophiler (thiophiler) Angriff des Anions oder des unchlorierten Esters 1 selbst unter Verdrängung von Chlorid am chlorierten Ester 3 [32]. Die dabei entstehenden Divinyldisulfide könnten sich anschließend in einer 3,3-sigmatropen Umlagerung zu Tetrathioestern umbilden.



Das Dimerisationsprodukt wurde aber in beiden Fällen nicht erhalten. Ausgangssubstanz und chlorierter Dithioester ließen sich in dem Ansatz nachweisen, dem keine Base zugesetzt worden war, während im Ansatz mit Triethylamin nur Methylthiodithioessigsäuremethylester gefunden wurde.

Auch F.C.V. Larsson und Mitarbeiter [39] nahmen bei der Bildung von Thiophen-Derivaten aus Divinyldisulfiden an, daß durch 3,3-sigmatrope Umlagerung zunächst Tetrathio-bernsteinsäureester entstehen, die bei Temperaturen von 100 °C Ringschlußreaktionen eingehen. Die Divinyldisulfide konnten von den Autoren

aus dem Anion des Phenylessigsäuredithioesters (hergestellt mit Kalium tert.-butylat in Tetrahydrofuran) durch Umsetzung mit Jodüberschuß gewonnen werden. Wurde analog dazu mit Methyl-



thio-dithioessigsäuremethylester gearbeitet, so entstand das bekannte Dimerisationsprodukt (5a). Daneben konnte ein weiterer, diastereomerer Tetrathioester (5b) gefunden werden. Theoretisch sind hier das Racemat und die Mesoform zu erwarten. Die Trennung der Ester gelingt mit Ether. Ester 5a löst sich darin nicht, während Ester (5b) mit den gleichzeitig entstandenen Nebenprodukten abgetrennt werden kann. Die weitere Reinigung und mögliche Auskristallisation von 5b mit Hilfe der Säulen- und Dünnschichtchromatographie gelang bisher nicht. Auch eine Zuordnung der beiden Diastereomeren zur Meso- bzw. D,L-Form mit Hilfe von Verschiebungsreagentien wie Tris(3-(trifluormethylhydroxymethylen)-d-camphorato)europium(III) blieben ohne Erfolg, da wahrscheinlich die Wechselwirkung der Schwefelliganden mit dem Verschiebungsreagenz zu klein ist [40].

Die vollständige Umsetzung zu den Dimerisationsprodukten war nur mit einem Überschuß an Jod möglich. Wurde eine äquivalente Menge Jod oder ein Überschuß Jod sehr langsam hinzugetropft, so war die Umsetzung nicht vollständig oder blieb ganz aus. Eine mögliche Optimierung der Reaktionsbedingungen war mit Thallium(III)acetat [41] geplant, wurde aber aus Zeitgründen schließlich nicht mehr durchgeführt.

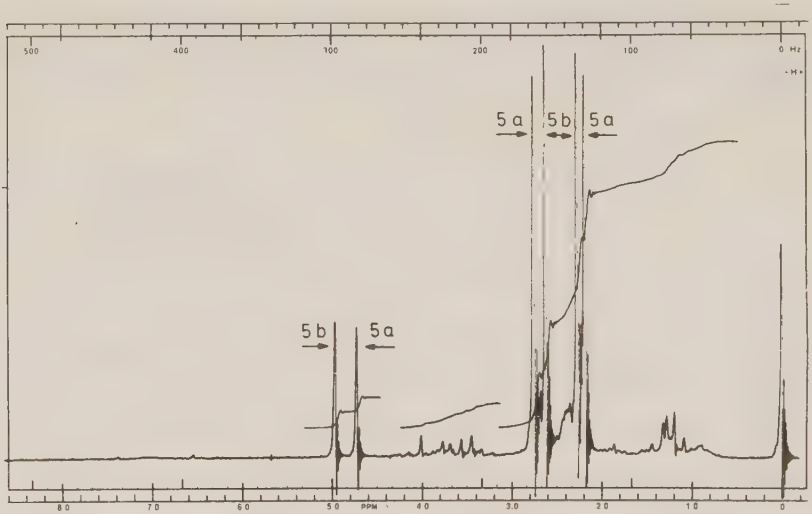


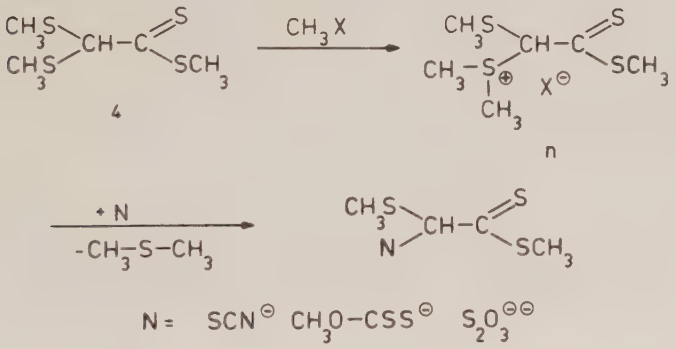
Abbildung 4

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Resonanzen von Ester 5a und Ester 5b mit den gleichzeitig entstehenden Nebenprodukten.

Der letztgenannte Versuch läßt vermuten, daß die Bildung der Tetrathioester vermutlich über Divinyldisulfide erfolgt. Wie es allerdings bei der Chlorierung des Dithioesters 1 mit N-Chlorsuccinimid und bei der Umsetzung von chloriertem Dithioester 3 mit Methylxanthogenat zu den Tetrathioestern 5 kommt, kann im Detail nicht beantwortet werden.

8. Versuche zur Methylierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) und Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)

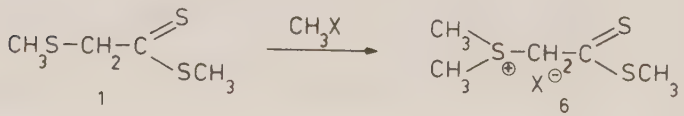
Eigentliches Ziel der Methylierung von 4 war die Bildung einer Sulfoniumgruppe an der Dithioacetal-Struktur, um dadurch bei nucleophilen Substitutionen eine begünstigte Abgangsgruppe zu haben und so die Synthese von Verbindungen zu ermöglichen, die durch eine Umsetzung von Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester mit Nucleophilen wie Thiosulfat, Rhodanid und Methylxanthogenat bisher nicht erhalten werden konnten.



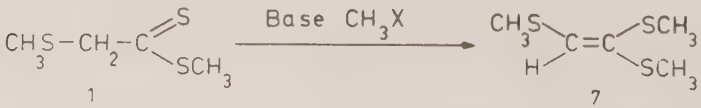
Dabei wurde zunächst der in größeren Mengen leichter erhältliche Methylthio-dithioessigsäuremethylester als Modellsubstanz eingesetzt.

8.1. Methylierung von Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1)

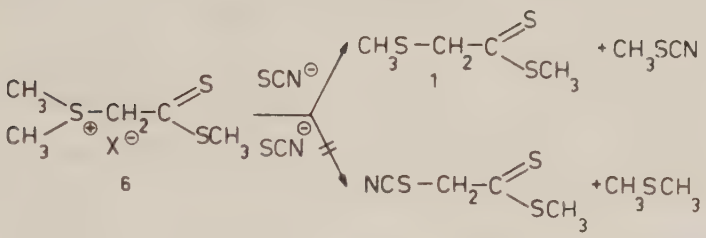
Die Methylierung dieses Dithioesters war mit Fluorsulfonsäuremethylester in einem polaren Lösungsmittel wie Nitromethan bei Raumtemperatur oder bei Temperaturen von -10 °C bis 0 °C möglich. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt, daß die Methylenbrücke durch die positive Ladung am Schwefel-Atom eine Tieffeldverschiebung um ca. 1 ppm von ca. 4 ppm nach ca. 5 ppm erfährt; dasselbe gilt für die beiden CH_3-Gruppen am positiv geladenen Schwefel, während dieser Effekt sich kaum auf die Methylgruppe der Dithioesterstruktur auswirkt. Große Schwierigkeiten bereitete die Isolierung des Sulfoniumsalzes als Festsubstanz, da eine schmierige ölige Flüssigkeit bei der Aufarbeitung erhalten wurde. Erst durch den Austausch des Fluorsulfonats gegen Perchlorat entstand eine kristalline Substanz.



Hingegen erhielt man bei Methylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester von 1 in Gegenwart von Ethyl-diisopropylamin (Hünigsche Base) die bekannte Verbindung Trimethylthioethylen (7) [42].



Eine Umsetzung des Sulfoniumsalzes 6 in Dimethylformamid mit Natriumrhodanid lieferte wieder die entmethylierte Ausgangsverbindung 1.

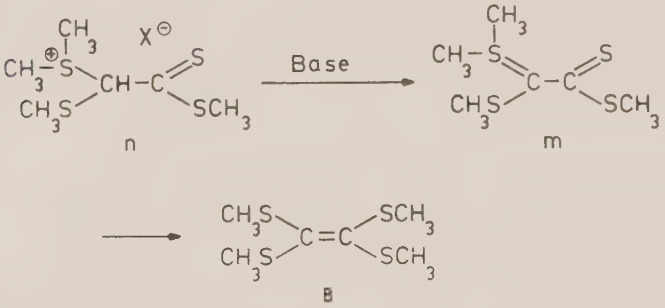


Dies läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß der Angriff des Rhodanidanions an der Methylenbrücke des Moleküls aus sterischen Gründen gehindert ist und er bevorzugt an einer Methylgruppe - also an der Peripherie des Moleküls - erfolgt. Diese Möglichkeit war auch bei der Verbindung n im Falle einer erfolgreichen Synthese zu befürchten, da hier die sterischen Verhältnisse für die nucleophile Verdrängung von Dimethylsulfid sicherlich noch ungünstiger sind.

8.2. Methylierung von Dimethylthio-dithioessigsäure-methylester (4)

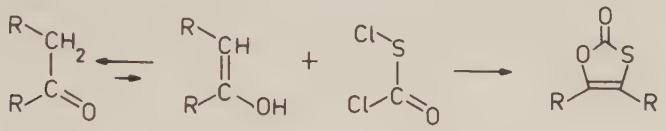
Die Methylierung dieses Dithioesters mit Fluorsulfonsäuremethylester an einem Schwefel der Dithioacetal-Struktur wurde in Nitromethan bei einer Temperatur von ca. 0 °C versucht. Nach Entfernung des Lösungsmittels lieferte der dunkelbraun-

schwarz gewordene, ölige Rückstand ein NMR-Spektrum, welches kein Ausgangsmaterial mehr anzeigte, mit seinen zahlreichen kleinen Signalen aber auf eine Zersetzung hindeutete. Eine Wiederholung der Methylierung bei einer Temperatur von -25 °C lieferte das gleiche Ergebnis. Wurde hingegen unter den letztgenannten Bedingungen methyliert und dann eine Base wie Triethylamin hinzugesetzt, so entstand Tetrathiomethylethylen (8). Es ist daher denkbar, daß das Sulfonium-Salz n bei tieferen Temperaturen beständig ist und durch Zugabe einer Base in das Schwefelylid m übergeführt wird, das sich durch Methylgruppenwanderung zum bereits bekannten Tetrathiomethylethylen (8) stabilisiert. Letzteres konnte auch durch Methylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester in Gegenwart von Triethylamin erhalten werden. Folgendes Formelschema soll diese Verhältnisse noch einmal veranschaulichen.

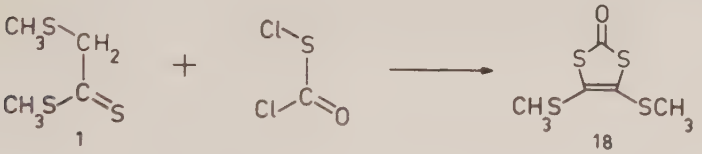


9. Umsetzung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid

Chlorcarbonylsulfenylchlorid reagiert mit enolisierbaren Ketonen zu cyclischen Thiocarbonaten [43].



Es sollte nun untersucht werden, ob eine Reaktion von Methylthio-dithioessigsäuremethylester mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid auch zu der cyclischen Verbindung 18 führt, die als unmittelbare Vorstufe photochemisch zum TTOE decarbonyliert werden kann.



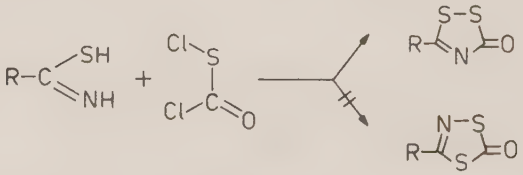
Es sprach aber einiges an chemischer Erfahrung dagegen, daß die Reaktion zwischen diesen beiden Molekülen in der erhofften Richtung laufen würde.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Chlorcarbonylsulfenylchlorid im Molverhältnis 1:1 entstehen Alkoxycarbonylsulfenylchloride [44].

Im Gegensatz zu den Alkoholen reagieren aliphatische Thiole mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid in äquimolaren Mengen am Chlorsulfenylrest unter Bildung der Alkyl-chlorcarbonyl-disulfide [44].

Die letztgenannte Reaktion verläuft so selektiv, daß sie auch bei Thiol-Überschuß auf der Stufe der Disulfide stehen bleibt.

Auch bei der Umsetzung von primären Thioamiden mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid kommt es zur Bildung von Disulfidbrücken [44].



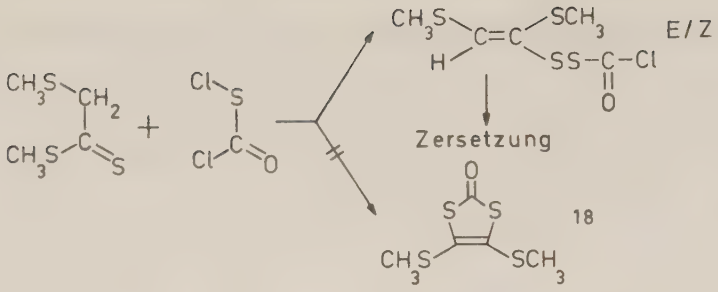
Trotz dieser ungünstigen Aussichten wurde versucht, Methylthio-dithioessigsäuremethylester mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid umzusetzen und gegebenenfalls Bedingungen zu finden, die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken.

Die Herstellung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid erfolgte aus Trichlormethansulfenylchlorid mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure und der für die Hydrolyse notwendigen Wassermenge durch Erwärmen auf Temperaturen von 45 - 50 °C. Chlorcarbonylsulfenylchlorid scheidet sich als mit Schwefelsäure nicht mischbares Öl ab [44].

$$Cl_3C-SCl \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} Cl-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-SCl + 2HCl$$

Die Literatur gibt einen Brechungsindex von $n_D^{20,5}$: 1,5158 an. Das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Chlorcarbonylsulfenylchlorid hatte jedoch einen Brechungsindex von $n_D^{20,5}$: 1,5182. Die ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung lieferte nur ein Signal bei 161,4 ppm des C-Atoms im Chlorcarbonylsulfenylchlorid, so daß das Vorhandensein von Ausgangsmaterial und nicht abgetrennten Nebenprodukten ausgeschlossen werden kann.

Die Umsetzung des Dithioesters 1 mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff zeigte nach einer Reaktionsdauer von ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur im ^{1}H-NMR-Spektrum kein Cyclisierungsprodukt. Im wesentlichen deuten zwei Resonanzen bei ca. 2,4 ppm und bei ca. 7 ppm (olefinische Protonen) auf einen Reaktionsverlauf unter Bildung einer Disulfidbrücke hin. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein stechend riechender, öliger Rückstand erhalten, der sich bei Reinigungsversuchen zersetzte.



9.1. Silylierung von Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1)

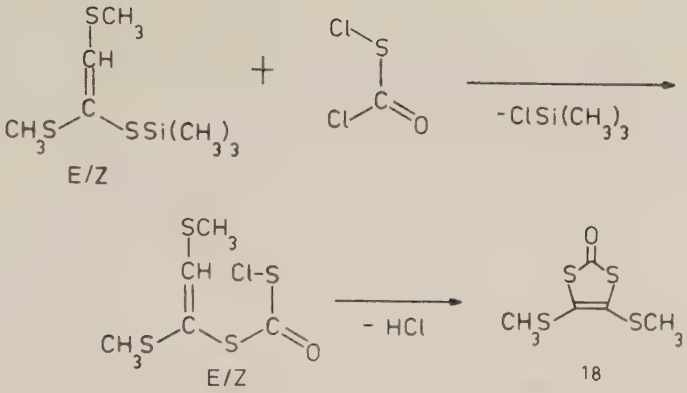
Es ist bekannt [45], daß Schwefel-Silizium Bindungen durch Säurehalogenide gespalten werden können und so die Synthese von Thiolestern zu ermöglichen ist.

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + (CH_3)_3Si-S-CHR_1-COOR_2 \longrightarrow$$

$$R-COS-CHR_1-COOR_2 + (CH_3)_3SiCl$$

$R = CH_3$ $\quad R_1 = H, CH_3$ $\quad R_2 = CH_3, (CH_3)_3Si$

Es sollte daher der Versuch unternommen werden, nach Silylierung von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) die Reaktion mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid in die gewünschte Richtung zu lenken, da die Säurehalogenid-Funktion von Chlorcarbonylsulfenylchlorid die Schwefel-Silizium-Bindung trennen könnte.



Die Silylierung des Dithioesters wurde entsprechend einer Vorschrift von G. Simchen und W. Kober [47] mit Trifluor-methansulfonsäure-trimethylsilylester vorgenommen. Dem genannten Arbeitskreis war mit diesem Reagenz die Silylierung von enolizierbaren Ketonen und Estern gelungen und schien wegen der außerordentlich günstig nucleofugen Eigenschaft des Trifluormethansulfonat-Anions für diesen Zweck besonders geeignet zu sein. Die Umsetzung wurde in wasserfreiem Benzol in Gegenwart von Triethylamin unter Stickstoffatmosphäre - anfangs bei Temperaturen von -5 °C bis 0 °C und dann bei Raumtemperatur - vorgenommen. Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Silylierungsproduktes zeigte, daß hierbei wie erwartet ein E,Z-Isomerengemisch anfällt. Die ^{1}H-NMR-Daten des Silylierungsproduktes (cis/trans) sind folgende:

ca. 6,48 ppm Singulett: olefinische Protonen

6,52 ppm Singulett: olefinische Protonen

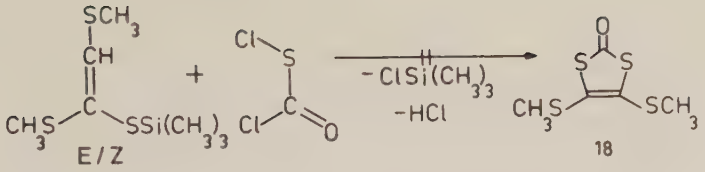
ca. 2,40 ppm Multiplett eng benachbarter Resonenzen von SCH_3-Protonen

ca. 0,42 ppm Singulett: $Si(CH_3)_3$ Resonanzen

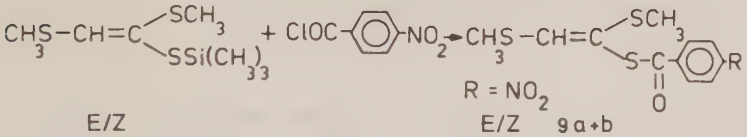
0,38 ppm Singulett: $Si(CH_3)_3$ Resonanzen

9.2. Umsetzung von silyliertem Methylthio-dithioessigsäure-methylester (1) mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reaktion zwischen dem Silylierungsprodukt und Chlorcarbonylsulfenylchlorid sehr heftig verläuft. Aus diesem Grunde wurde zur Lösung des Silylierungsproduktes in wasserfreiem Ether unter Stickstoffatmosphäre in Gegenwart von Triethylamin bei Temperaturen von ca. -80 °C Chlorcarbonylsulfenylchlorid hinzugetropft. Während der ca. einstündigen Reaktionsdauer fiel Triethylaminhydrochlorid aus. Nach Abtrennung des Salzes, des durch Luftfeuchtigkeit hydrolysierten Trimethylsilylchlorids und Entfernung des Lösungsmittels wurde ein dunkler, öliger Rückstand erhalten. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Rückstandes zeigt im wesentlichen eine Häufung von Resonanzen zwischen 2 und 3 ppm. Das Singulett von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on liegt bei 2,55 ppm, also im Bereich der erwähnten Resonanzen. Daß dennoch kein Cyclisierungsprodukt entstanden ist, geht aus dem IR-Spektrum hervor, da die diagnostisch wichtige C=O Schwingungsbande bei 1685 cm^{-1} fehlt.

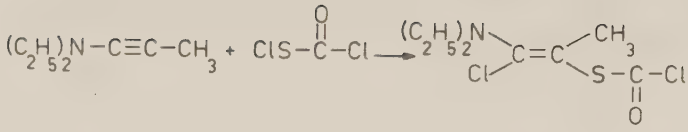


Um zu sehen, ob die Schwefel-Silizium Bindung des silylierten Dithioesters mit einem Säurehalogenid leicht spaltbar war, wurde mit dem monofunktionellen p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt. Hier entstand ein E/Z-Gemisch des entsprechenden Thiolesters (9a+b).

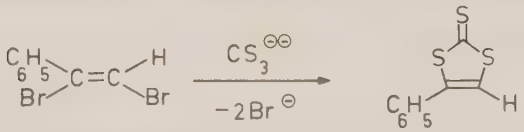


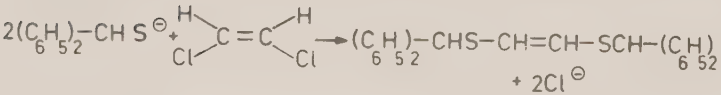
10. Herstellung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) durch Addition von Chlorcarbonylsulfenylchlorid an Dimethylthioethin

Die Addition von Chlorcarbonylsulfenylchlorid an Acetylenderivate ist bekannt [47].

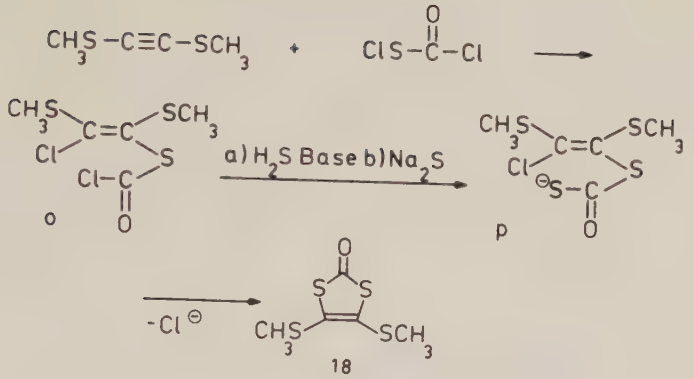


Ebenso kennt man nucleophile Substitutionen an sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Schwefel-Nucleophilen [48,49].



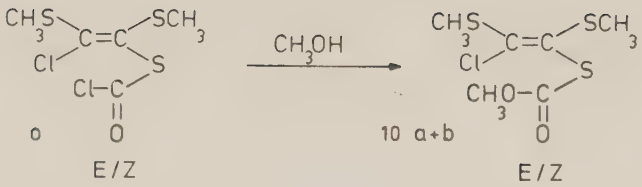


Ziel der Addition von Chlorcarbonylsulfenylchlorid an Dimethylthioethin [50] sollte es daher sein, Verbindung o zu synthetisieren und durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer Base oder Natriumsulfid in das Salz p zu überführen, um damit durch nucleophile Verdrängung des Chlor-Atoms eine Cyclisierung zu 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on zu versuchen.



10.1. Umsetzung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid an Dimethylthioethin

Die Umsetzung des Sulfensäurehalogenids mit dem Acetylenderivat verlief in einem unpolaren Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam. Sogar nach mehrwöchigem Stehenlassen dieses Reaktionsansatzes war im NMR-Spektrum noch die Resonanz der Ausgangsverbindung vorhanden. In einem polaren Lösungsmittel wie Nitromethan schien die Reaktion schneller aber auch nicht vollständig zu erfolgen. Die Lösung zeigte nach ca. 20stündigem Rühren eine tief dunkelrote Farbe. Ein Abfangen der erwarteten E/Z-Additionsprodukte o gelingt mit Methanol unter Bildung der Verbindungen 10a+b, wie IR- und ^{1}H-NMR-Spektren belegen.

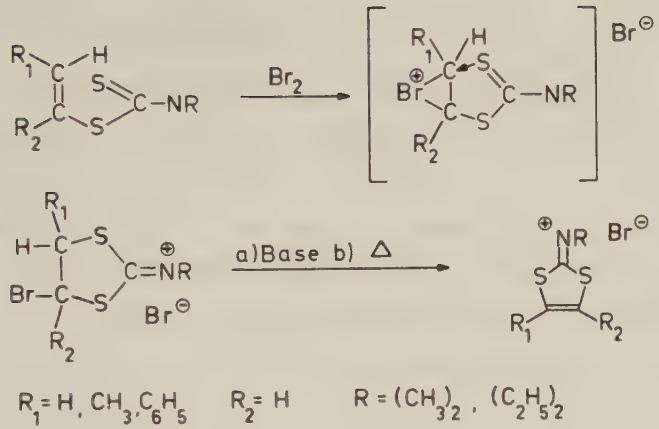


10.2. Umsetzung zum Ringschlußprodukt

Wurden die Additionsprodukte o in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin mit Schwefelwasserstoff umgesetzt und anschließend in Dioxan erwärmt, so verlief die Reaktion nicht einheitlich. Auf weitere Optimierungsversuche wurde daraufhin verzichtet, da die nachstehend geschilderten Wege zum Erfolg führten.

11. Cyclisierung von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dialkyldithiocarbaminaten zu 4,5-Dimethylthio-2-dialkylamino-1,3-dithiolium-Salzen

K. Hiratani [51] und Mitarbeiter beschreiben die Synthese von 1,3-Dithiolium-Salzen durch Cyclisierung von S-Vinyl-N,N-dialkyldithiocarbaminaten unter Zuhilfenahme einer äquivalenten Menge Brom. Nachfolgendes Schema soll den Reaktionsverlauf veranschaulichen.

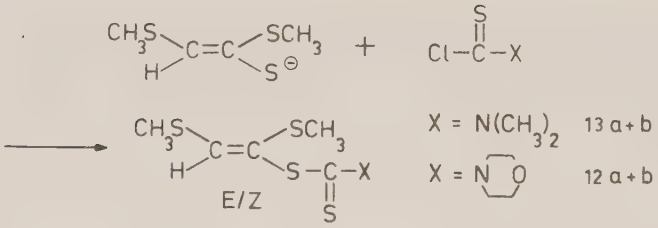


Die Ausbildung der Doppelbindung im Molekül kann a) durch Pyrolyse und b) durch Basen wie Triethylamin ermöglicht werden. Ziel der nachstehenden Umsetzungen war es nun zu überprüfen, ob eine Verbindung mit den Substituenten R'=R"= $-SCH_3$ synthetisiert werden kann, die nach Entfernung der $=NR_2$-Gruppierung mit Hilfe der Thiolyse oder Hydrolyse die entsprechenden Vorstufen 15 und 18 für die photochemische Synthese von Tetrathiooxalsäuremethylester liefert.

11.1. Herstellung von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dithiocarbaminaten.

Die Herstellung des Anions von Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1) in wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoffatmosphäre mit Butyllithium oder mit Natriumhydrid und anschließende Umsetzung mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid

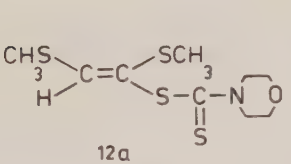
führt nicht zu den (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dimethyldithiocarbaminaten (cis bzw. trans) (13a+b). Auch die Umsetzung des sylilierten Dithioesters (vgl. Seite 35) und seine Reaktion mit dem Thiosäurehalogenid verlief negativ. In allen Fällen ließ sich lediglich der eingesetzte Dithioester zurückgewinnen. Hingegen konnten die entsprechenden E,Z-Carbaminate erhalten werden, wenn das Anion in Tetrahydrofuran mit Kalium tert.-butylat hergestellt worden war und dann mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid umgesetzt wurde.



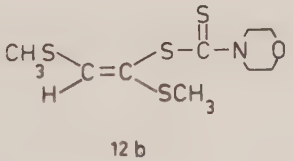
Die Kristallisationsneigung dieser Carbaminate war sehr gering. Aus diesem Grunde wurden die entsprechenden E/Z-(1,2-Dimethylthio-vinyl)-morpholinodithiocarbaminate (12a+b) hergestellt, da bekanntlich Morpholin-Derivate sich durch bessere Kristallisationseigenschaften auszeichnen. Der gewünschte Erfolg blieb aber auch hier weitgehend aus. Das reine durchkristallisierte Isomerengemisch konnte erst durch Reinigung über eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit Chloroform als Elutionsmittel und Waschen mit Petrolether erhalten werden.

11.2. Ringschlußreaktion

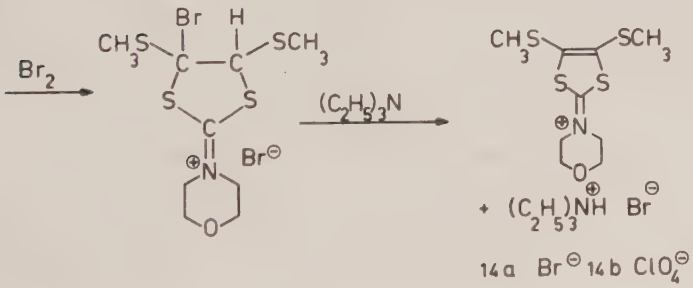
Zur Lösung der E/Z-(1,2-Dimethylthio-vinyl)-morpholino-dithiocarbaminate (cis und trans) (12a+b) in Dichlormethan wurde bei ca. -30 °C die entsprechende Menge Brom hinzugetropft. Hierbei fiel eine gelbe Substanz aus, die sich beim anschließenden Zusatz von Triethylamin und Erhöhen der Temperatur wieder löste. Eine Trennung der beiden Salze des Reaktionsprodukts 14a und des Triethylammoniumhydrobromids, war durch Ausfällung mit Natriumperchlorat möglich. Die genaue Untersuchung dieses Salzes bestätigte (^{1}H, ^{13}C, IR, Analyse) die gewünschte Struktur 14b.



12a



12b



14a $Br^{\ominus}$ 14b $ClO_4^{\ominus}$

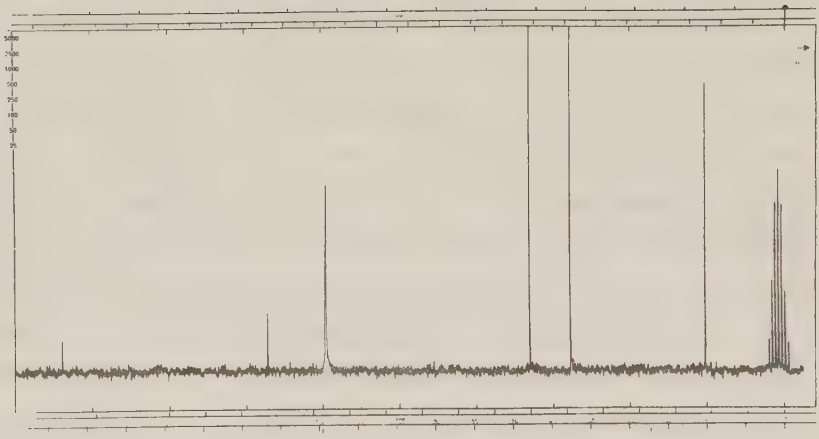
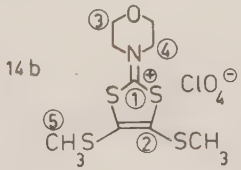


Abbildung 5

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-perchlorat (14b) (CD_3CN)

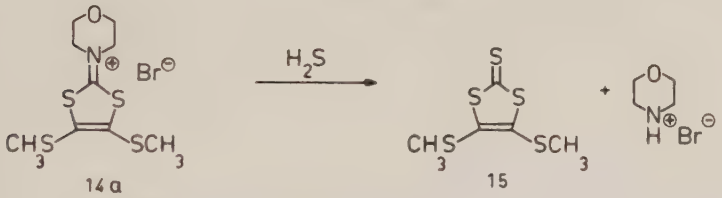
Die Zuordnung der Signale läßt sich folgendermaßen vornehmen.



Signal	Chemische Verschiebung (ppm)	Kopplungskonstante (Hz)	
1	186,5	-	M
2	133,4	$^3J_{13CH}$ = 5,5	Q
3	65,5	$^1J_{13CH}$ = 148,5	T
4	55,0	$^1J_{13CH}$ = 144,0	T
5	20,0	$^1J_{13CH}$ = 142,5	Q

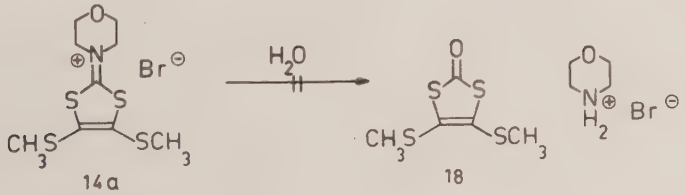
11.3. Schwefelung von 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithioliumbromid (14a)

Wurde das anfallende Salzgemisch nach Entfernen des Wassers in Pyridin suspendiert und ca. 6 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet, so entstand das Isotrithion 15 in guten Ausbeuten.



11.4. Hydrolyse von 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithioliumbromid (14a)

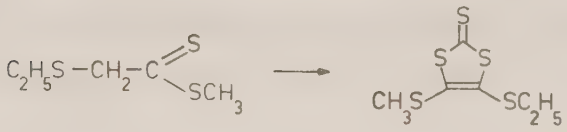
Die Hydrolyse des Salzes 14a zum 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) in wäßrigem Milieu verlief außerordentlich schlecht. Derartige Schwierigkeiten waren gänzlich unerwartet. Bei allen Versuchen - waren sie durch Säure oder Base katalysiert - entstand sehr wenig 18 neben einem großen Anteil an Nebenprodukten. Der Umweg über das besser zugängliche 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion scheint somit nicht vermeidbar zu sein.



11.5. Synthesemöglichkeiten mit Hilfe des Ringschluß-verfahrens

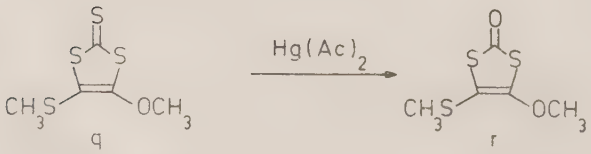
Das vorstehend diskutierte Ringschlußverfahren eröffnet die Möglichkeit zur Synthese einiger neuer Isotrithione, was in den nachfolgenden Ausführungen schematisch an wenigen Beispielen dargestellt wird.

1) Aus Ethylthio-dithioessigsäuremethylester läßt sich 4-Ethylthio-5-methylthio-1,3-dithiol-2-thion synthetisieren.

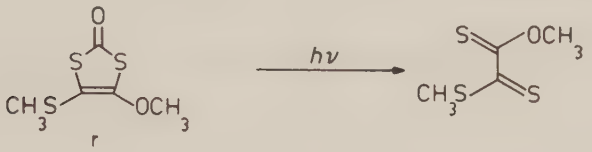


Die Bildung unsymmetrischer Isotrithione ist durch Alkylierung des Reduktionsproduktes von Schwefelkohlenstoff mit Alkalimetallen nicht möglich (siehe Seite 48).

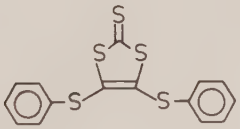
2) Ferner ist die Synthese des unsymmetrischen Isotrithions q denkbar.



Isotrithion q wäre insofern eine interessante Verbindung, da sie nach Entschwefelung mit Quecksilber(II)acetat die Vorstufe r des Trithiooxalsäuredimethylesters liefern würde, aus der letzterer photochemisch hergestellt werden könnte.



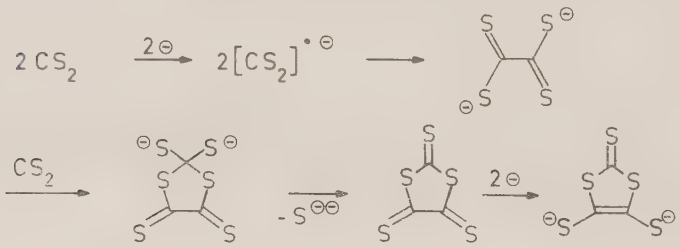
3) Die Bildung von 4,5-Diphenylthio-1,3-dithiol-2-thion wäre ein weiteres interessantes Beispiel für diesen Syntheseweg.



Ausgangsprodukt hierfür wäre der Phenylthio-dithioessigsäurephenylester, dessen Synthese allerdings einige Schwierigkeiten bereiten wird (siehe Seite 75).

12. Herstellung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid

Die erste Synthese von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Alkalimetallen (Natriumamalgam) stammt von Fetkenheuer [5]. Dieser hatte jedoch in dem anschließend isolierten Methylierungsprodukt den Tetrathiooxalsäuredimethylester gesehen. Beide Verbindungen besitzen auch eine verblüffend ähnliche elementare Zusammensetzung. Hoppe [11] konnte jedoch durch Nacharbeiten der Vorschrift von Fetkenheuer diesen Sachverhalt klären. Unabhängig davon gelang es dem Arbeitskreis um Wawzonek und Heilmann [52] das Isotrithion 15 neben 4-Methylthio-1,3-dithiol-2-thion auf elektrochemischen Wege zu synthetisieren. Letztere halten auch durch polarographische Studien das nachfolgend aufgezeichnete Reaktionsschema für wahrscheinlich.



Allen Synthesewegen war jedoch eine recht bescheidene Ausbeute an 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion gemeinsam, was auch durch die Arbeiten von Steimecke, Kirmse und Hoyer [53]

sowie Reuter und Gattow [54] bestätigt wurde. Erstere arbeiteten in Dimethylformamid als Lösungsmittel und konnten die primär entstehenden Dinatrium-Salze des Isotrithions und der gleichzeitig entstehenden Trithiokohlensäure isolieren, während Reuter und Gattow Hexamethylphosphorsäuretriamid als Lösungsmittel benutzten.

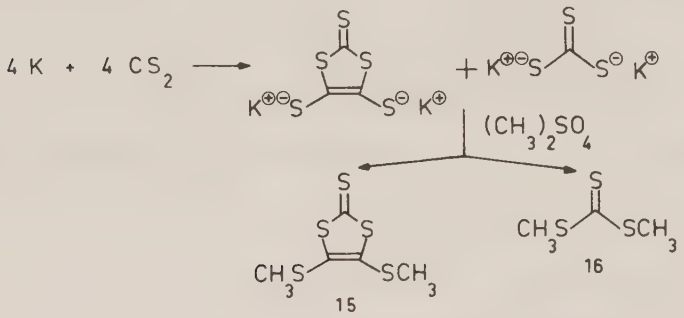
Im Jahre 1976 publizierten G. Steimecke und E. Hoyer [55] in einer Patentvorschrift die Synthese von Isotrithion, welche in technischem Maßstab mit guten Ausbeuten verlaufen soll. Zahlreiche Versuche unter gewisser Variation der Bedingungen wurden am hiesigen Institut von R. Pfanschilling nach dieser Patentvorschrift durchgeführt, doch verliefen alle recht erfolglos. Dies gab die Veranlassung nach neuen Bedingungen zu suchen, zumal auch die Gewinnung von Isotrithion durch Cyclisierung entsprechender (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dialkyldithiocarbaminate zwar bessere Ausbeuten liefert, jedoch den Nachteil einer Vielstufensynthese hat, was bei großen Ansätzen mit erheblichem Arbeitsaufwand verbunden ist.

In Zusammenarbeit mit dem Chemischen Institut der Universität Aarhus/Dänemark (Abteilung Elektrochemie) [+] konnte dann ein Syntheseverfahren entwickelt werden, welches hinsichtlich des relativ geringen Aufwandes und der guten Ausbeuten (90-95 %)

+) Für die entgegenkommende und großzügige Zusammenarbeit soll an dieser Stelle der Arbeit Herrn Prof. P. IVERSEN (1977 gestorben) und seinem Mitarbeiter Herrn Dipl. Chem. M. FALSIG herzlicher Dank ausgesprochen werden.

zufriedenstellen kann. Insgesamt werden ca. 30 g fein zerschnittenes Kalium, in 400 ml Dimethylformamid mit einem Überschuß von ca. 300 ml Schwefelkohlenstoff zur Reaktion gebracht. Die Zugabe von jeweils 10 g Kalium erfolgt in einem Zeitabstand von ca. 2 Stunden bei Temperaturen von -5 bis 0 °C unter Argonatatmosphäre. Die Reaktionsdauer insgesamt beträgt ca. 12 - 13 Stunden (detaillierte Vorschrift siehe Praktischer Teil).

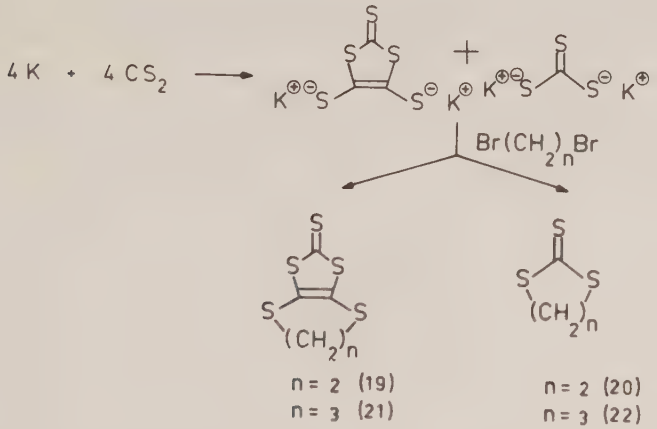
Nach Methylierung mit Dimethylsulfat erfolgt die Abtrennung vom gleichzeitig entstandenen Dimethyltrithiocarbonat und Reinigung des Isotrithions durch Kochen in siedendem Ethanol unter Zusatz von gepulverter Aktivkohle.



Der Reaktionsablauf dürfte dem auf Seite 48 formulierten Weg von Wawzonek und Heilmann entsprechen. Das austretende Sulfid-Ion läßt eine äquivalente Menge Trithiocarbonat entstehen.

13. Herstellung von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19) und 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21) durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid

Die Herstellung der "cyclischen" Isotrithione (19) und (21) auf elektrochemischem Weg wird von M. Mizuno, M.P. Cava und A.F. Garito [56,57] beschrieben. Unter den im vorherigen Abschnitt aufgeführten Bedingungen lassen sich diese Verbindungen auch durch Umsetzung der Dikaliumsalze des Isotrithions, mit 1,2-Dibromethan bzw. mit 1,3-Dibrompropan synthetisieren. Die Ausbeuten sind dabei in vergleichbarer Größenordnung wie bei der Herstellung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15).



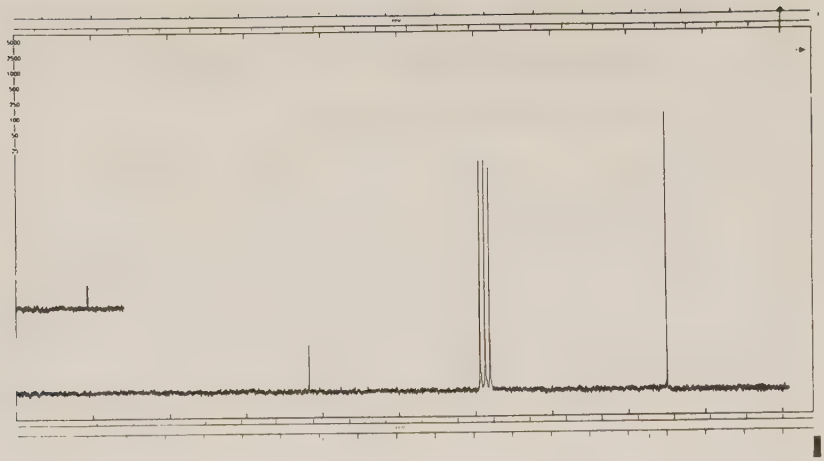
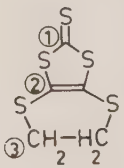


Abbildung 6

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19) ($CDCl_3$)

Das Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren



19

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	207,7 ppm	- S
2	122,8 ppm	$^3J_{13CH}$ = 2,0 Hz T
3	29,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 147,5 Hz T

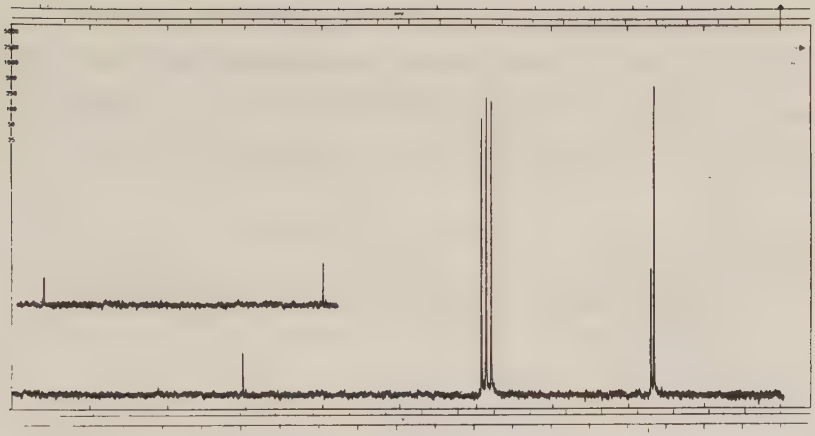
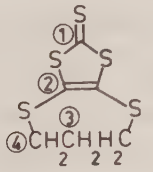


Abbildung 7

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21) ($CDCl_3$)

Das Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren



21

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante			
1	211,3 ppm				S
2	139,9 ppm	$^3J_{13CH}$	=	8,0 Hz	T
3	34,0 ppm	$^1J_{13CH}$	=	130,0 Hz	T
4	33,1 ppm	$^1J_{13CH}$	=	141,0 Hz	T

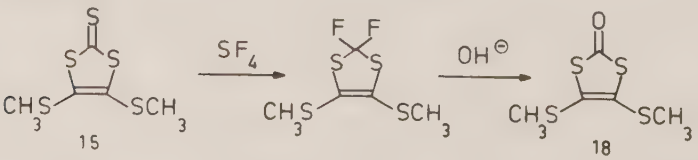
14. Weitere Synthesemöglichkeiten

Eine weitere Synthesemöglichkeit des TTOE aus Dithionoxalsäuremethylester mit Aluminiummercaptiden wurde auf Grund der erfolgreichen Synthese der entsprechenden Vorstufen des TTOE in größeren Mengen nicht mehr untersucht [58].

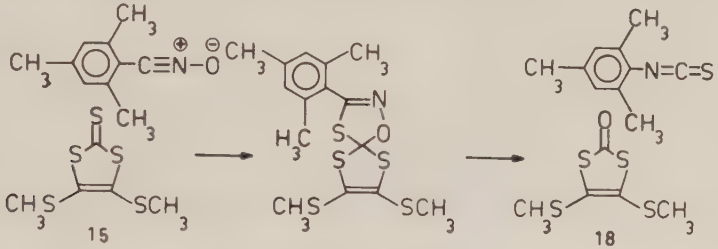
15. Entschwefelung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15)

Die Entschwefelung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) zum 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) mit Quecksilber(II)acetat in einem Chloroform-Eisessig-Gemisch wird von Th. Kissel beschrieben [1]. Da bei einem Umsetzungsverhältnis von Quecksilber(II)acetat zu entschwefelndem Produkt von 3:1 die Ausbeuten jedoch recht gering waren (ca. 25 - 30 %) und die Aufarbeitung sich sehr umständlich erwies, lag es nahe, nach neuen Methoden zu suchen, die zumindest hinsichtlich der Ausbeute zufriedenstellen konnten.

Ein von Harder und Smith [59] entwickeltes Verfahren versprach zwar ausreichende Ausbeuten, wurde aber wegen der hohen Kosten des Schwefeltetrafluorids und der aufwendigen Technik (Spezialautoklav) nicht weiter in Betracht gezogen.

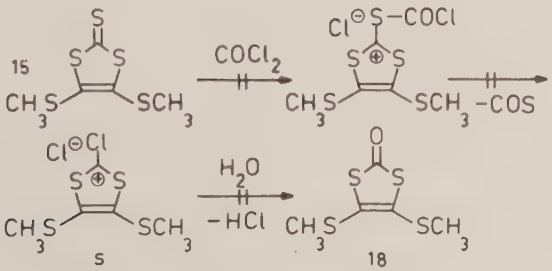


Die Entschwefelung mit Mesitonitriloxid [60,61] wurde überprüft und erwies sich prinzipiell als durchführbar, schied jedoch für größere Ansätze infolge des teuren 2,4,6-Trimethylbenzaldehyds als Ausgangsmaterial und der relativ aufwendigen 2-Stufen-Synthese für das Mesitonitriloxid aus.



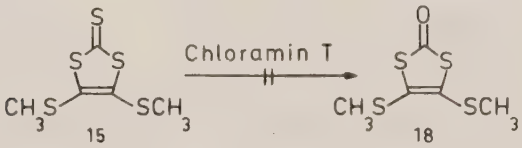
Die Trennung der beiden Produkte nach ca. 4stündiger Umsetzung in siedendem Dichlormethan erfolgte mit einer Kieselgelsäule (Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM), aus der das entstandene Mesitylisothiocyanat mit Petrolether und 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert wurden.

Die Überführung von Isotrithion 15 in ein 2-Chlor-4,5-dimethylthio-1,3-dithiolium-chlorid wurde nach der Methode von Boberg und W. v. Gentzkow [62] in der Variation nach Schmiedel [63] mit Phosgen unter Katalyse von Dimethylformamid versucht. Das Salz s sollte leicht zum gewünschten Produkt hydrolysiert werden können.



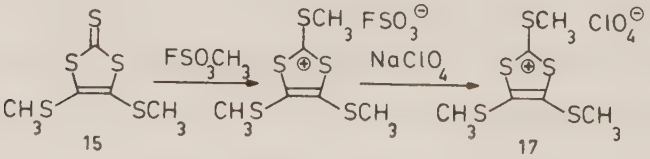
Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wurde allerdings immer Ausgangsmaterial zurückgewonnen, so daß die Entschwefelung mit diesem Verfahren nicht möglich erscheint.

W.F.J. Huurdeman, H. Wynberg und D.W. Emerson [64], hatten cyclische Thioacetale bzw. Ketale mit Chloramin T in die entsprechenden Aldehyde und Ketone überführt.

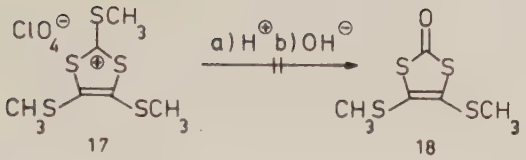


Die Übertragung dieser Technik auf das vorliegende Problem blieb ohne Erfolg, da ein komplexes Produktgemisch entstand.

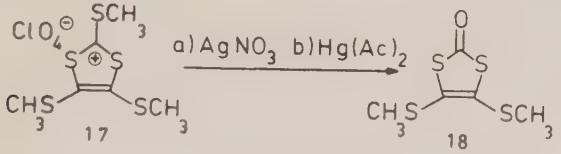
Das Isotrithion 15 läßt sich am Thionschwefel mit Methylfluorsulfonsäure alkylieren und mit Natriumperchlorat in das kristalline Salz 17 überführen [65].



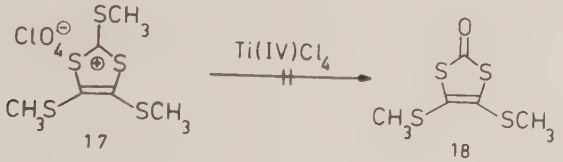
Die saure Hydrolyse von 17 durch ca. 1stündiges Kochen in Eisessig oder die alkalische Hydrolyse in einem Wasser-Methanol-Gemisch mit Natriumhydrogencarbonat läuft sehr uneinheitlich ab und ist daher als Syntheseweg unbrauchbar.



Die Umsetzung des Salzes 17 in einem Methanol-Wasser-Gemisch liefert mit Silbernitrat und Quecksilber(II)acetat analog zur Methode von U. Agarwala und P. Bhaskara Rao [66] das entschwefelte Produkt, die Ausbeuten waren aber sehr gering.



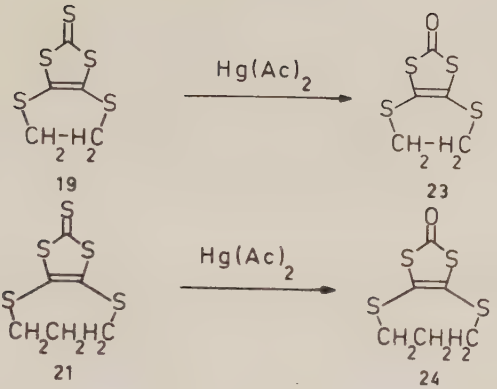
Titan(IV)chlorid wurde von D. Seebach und H. Neumann [67] zur Synthese von Ketonen aus cyclischen Vinylthioethern gebraucht. Im vorliegenden Fall vermochte es aber nicht die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken.



Auf Grund dieser fehlgeschlagenen Entschwefelungsversuche wurde dann auf die Methode von Pazdro [68] mit Quecksilber(II) acetat zwecks Optimierung zurückgegriffen. Der erste Schritt konnte durch eine starke Herabsetzung des Überschusses an Quecksilber(II)acetat auf ein Verhältnis von 1:1 erzielt werden. Durch 8tägiges Rühren im Chloroform-Eisessig-Gemisch färbte sich der Ansatz durch ausfallendes Quecksilber(II)sulfid schwarz. Dies erfolgte unter den Bedingungen von Th. Kissel [1] nicht und läßt vermuten, daß erst die Niederschlagsbildung zur vollständigen Umsetzung führt. Eine weitere Optimierung ergab sich durch Erwärmen des Ansatzes bis zum gelindem Sieden des Chloroforms. Die Reaktionsdauer ließ sich so auf einen Zeitraum von ca. 5 Stunden reduzieren. Andererseits stiegen die Ausbeuten an 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) auf ca. 80 - 85 % an. In dieser einfachen Form ist die Quecksilber(II) acetat-Entschwefelung allen anderen Verfahren bei weitem überlegen.

16. Entschwefelung der "cyclischen" Isotrithione 19 und 21

Die Entschwefelung dieser "cyclischen" Isotrithione 19 und 21 wurde ebenfalls mit Quecksilber(II)acetat vorgenommen. Diese Verbindungen sind in Chloroform schlechter löslich als 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion. Aus diesem Grunde wurde Chloroform durch Dichlormethan ersetzt. Infolge des niedrigeren Siedepunktes von Dichlormethan konnten die Ansätze nicht so stark erwärmt werden, so daß als Folge davon die Reaktionsdauer auf 6-8 Stunden verlängert werden mußte.



19 23

21 24

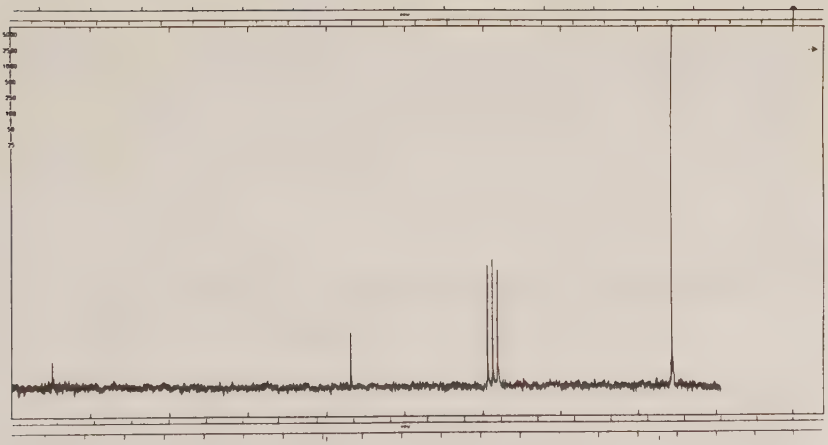
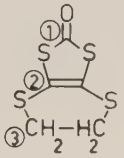


Abbildung 8

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (23) ($CDCl_3$)

Das Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren



23

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	188,7 ppm	-
2	113,2 ppm	$^{3}J_{13CH}$ = 2,0 Hz T
3	30,9 ppm	$^{3}J_{13CH}$ = 144,5 Hz T

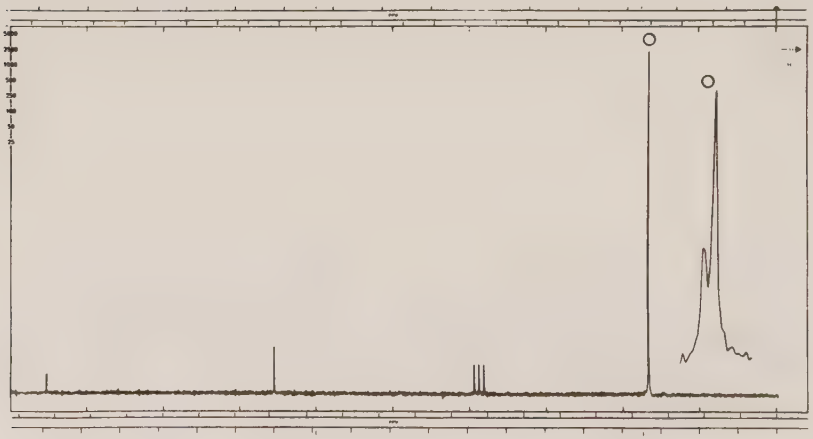
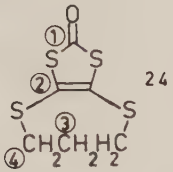


Abbildung 9

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (24) ($CDCl_3$)

Das Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren



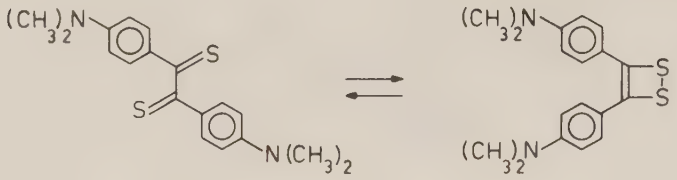
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	189,0 ppm	- S
2	130,1 ppm	$^{3}J_{13CH}$ = 8,0 Hz T
3	32,98 ppm	$^{1}J_{13CH}$ + T
4	32,95 ppm	$^{1}J_{13CH}$ + T

+ Kopplungskonstanten sind wegen der kaum unterschiedlichen Lage der Signale nicht genau ablesbar. Sie dürften im Bereich von 130,0 - 140,0 Hz liegen.

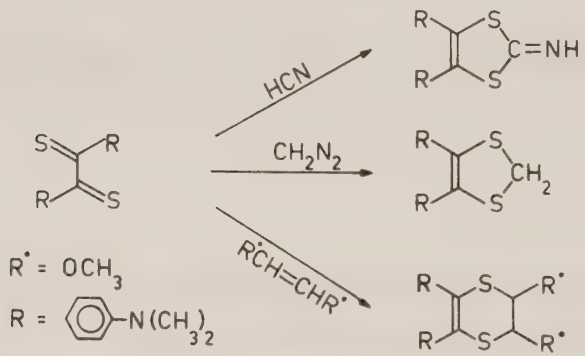
17. Synthese des TTOE durch photochemische Decarbonylierung von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (15)

Wie schon eingangs erwähnt kam die Anregung zur photochemischen Synthese des TTOE ausgehend von 15 durch Arbeiten von W. Kusters und P.de Mayo [2]. Diese hatten durch Photolyse von 4,5-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-1,3-dithiol-2-on das Bis-(p-dimethylamino)-dithiobenzil hergestellt. Letzteres kann als phenyloges Bis-thionsäureamid aufgefaßt werden und liegt in Kristallform als 1,2-Dithioketon vor. Hingegen soll in

Lösung die 1,2-Dithioketon-Form mit der 1,2-Dithiet-Form im Gleichgewicht stehen.

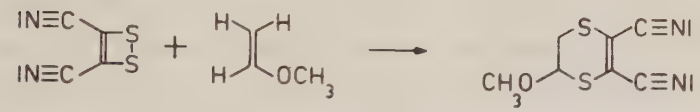


Bis-(p-dimethylamino)-dithiobenzil reagiert mit Blausäure, Diazomethan und elektronenreichen Olefinen zu cyclischen Verbindungen [2].



Im allgemeinen ist die 1,2-Dithion-Struktur dann begünstigt, wenn an der Thiocarbonylgruppe Substituenten mit Elektronendonator-Eigenschaften gebunden sind. Dies wird auch durch den Dithionoxalsäuredimethylester und Tetrathiooxalsäuredimethylester eindrucksvoll bestätigt. Hingegen begünstigen Substi-

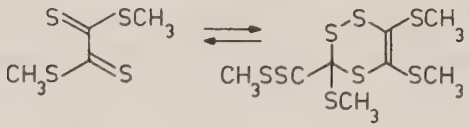
tuenten mit Elektronenakzeptor-Eigenschaften sowohl konjugativer als auch stark induktiver Art die cyclische 1,2-Dithiet-Struktur. Dieser Sachverhalt ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Simmons und Mitarbeitern [69]. Letztere hatten Dicyan-1,2-dithiet mit Alkenen zu 1,4-Dithiinen umgesetzt, wobei die besten Ausbeuten mit elektronenreichen Olefinen erzielt wurden.



Da entsprechend den Ausführungen der vorherigen Kapitel eine ausreichende Menge an 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (15) zur Verfügung stand, ließ sich der TTOE in genügenden Mengen synthetisieren. Dies geschah durch Lösen von 15 (10 - 20 mmol) in ca. 150 - 200 ml Dichlormethan und Bestrahlen mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (TQ 150, Fa. Hanau) in einer Fallfilmapparatur. Hierbei erwies sich eine Zeit von ca. 1 Stunde als günstig. Ausgangsmaterial ist dann nicht mehr vorhanden. Die Reinigung erfolgt über eine Kieselgelsäule mit Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel. Nach Konzentrierung der Lösung erhält man "schwarze" eigenartig riechende Kristalle, die sich entgegen früheren Annahmen [1] im Kühlschrank über mehrere Wochen unzersetzt aufbewahren lassen. Durch ein hochauflösendes Massenspektrum konnte die elementare Zusammensetzung und Struktur bestätigt werden.

In kristalliner Form liegt der TTOE monomer vor. Eine Röntgenstrukturanalyse der TTOE-Kristalle ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht abgeschlossen, doch soll beim augenblicklichen Erkenntnisstand dieser Arbeiten der TTOE im Kristall in planarer Anordnung vorliegen, wobei die beiden Thiongruppierungen sich vermutlich in transoider Anordnung befinden.

In Lösung liegt der TTOE (25) mit seinem Dimeren dem 3,5,6-Trimethylthio-3-methyldithiocarbonyl-1,2,4-trithiin (25a) im Gleichgewicht vor (siehe nachfolgende Spektren). Entgegen den vorher zitierten Arbeiten bildet sich kein Dithiet. Außerdem zeigt eine kritische Durchsicht dieser Arbeiten, daß keiner der Autoren einen schlüssigen Beweis für die postulierte Dithiet-Struktur erbracht hat.



25 25a

Der TTOE reagiert mit einem Molekül als Dien und mit dem anderen Molekül als Dienophil im Sinne einer 4 + 2 → 6 Cycloaddition (Definition von Cycloadditionen siehe Seite 81). Unter der Annahme, daß im gelösten Monomeren des TTOE die Thiongruppierungen sich ebenfalls in transoider wenn gleich nicht planarer Anordnung befinden, so ist für die Bildung des Dimeren der Wechsel von der transoiden in die cisoide Anordnung der entsprechenden Gruppierungen erforderlich.

Die Lage des Gleichgewichts ist von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel abhängig. In einem unpolaren Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff liegt zum Beispiel der Anteil des Dimeren höher als in dem polareren Dichlormethan. Dies läßt vermuten, daß die monomere Form des TTOE polarer ist als die dimere.

TTOE-Lösung von ca. 150 mg in ca. 2 ml Deuterodichlormethan

Temperatur	Monomerer Anteil	Dimerer Anteil
ca. +30 °C	ca. 80 %	ca. 20 %
ca. -10 °C	ca. 45 %	ca. 55 %
ca. -30 °C	ca. 25 %	ca. 75 %

TTOE-Lösung von ca. 150 mg in

	Monomerer Anteil	Dimerer Anteil
2 ml	ca. 73 %	ca. 27 %
5 ml	ca. 76 %	ca. 24 %
10 ml	ca. 80,5 %	ca. 19,5 %
25 ml	ca. 95 %	ca. 5 %

Tetrachlorkohlenstoff Temperatur ca. +30 °C

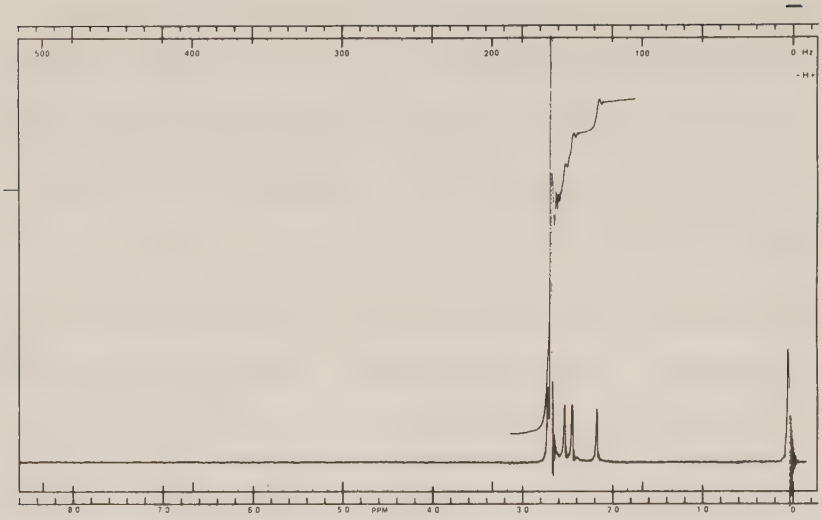


Abbildung 10

^{1}H-NMR-Spektrum vom TTOE (25) mit seinem Dimeren (25a) in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum haben folgende Lage.

monomer: 2,63 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

dimer : 2,66 ppm (S: $-SCH_3$ Estergruppe)
2,48 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)
2,41 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)
2,11 ppm (S: $-SCH_3$ Orthoestergruppe)

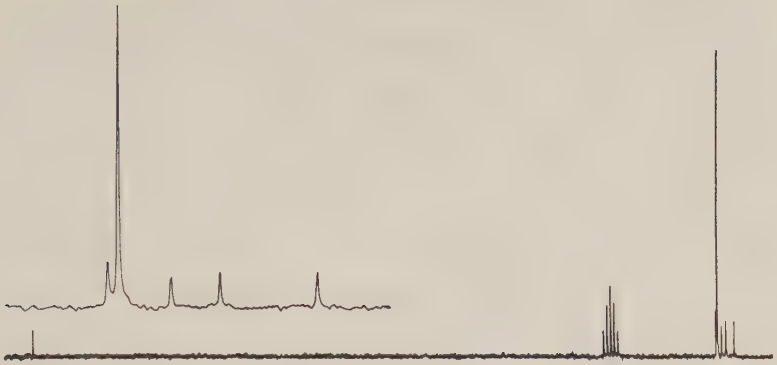


Abbildung 11

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum einer TTOE-Lösung in CD_2Cl_2 bei +25 °C. Der Anteil des Dimeren 25a ist so gering, daß auf Grund unterschiedlicher Relaxationszeiten nur die 4 unterschiedlichen SCH_3-Kohlenstoffe zu sehen sind.

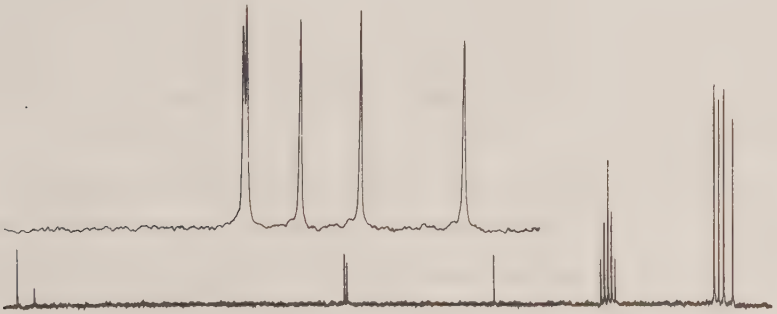
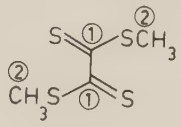


Abbildung 12

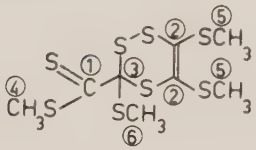
Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum einer TTOE-Lösung in CD_2Cl_2 bei -30 °C. Der Anteil des Dimeren 25a ist jetzt so groß, daß alle Kohlenstoffe im Spektrum erscheinen.

Die Zuordnung der Signale auf Grund der beiden ^{13}C-NMR-Spektren ist folgendermaßen sinnvoll.



25

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	226,3 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,5 Hz Q
2	21,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz Q



25a

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	231,2 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,5 Hz Q
2	133,5 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Q
2	132,7 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Q
3	88,2 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Q
4	21,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 142,5 Hz Q
5	20,2 ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz Q
5	18,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz Q
6	15,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz Q

Für die Aufnahmen der ^1H-NMR- und ^{13}C-NMR-Tieftemperatur-Spektren soll an dieser Stelle der Arbeit Herrn Dr. Th. Kämpchen und Herrn Dr. R. Matusch gedankt werden.

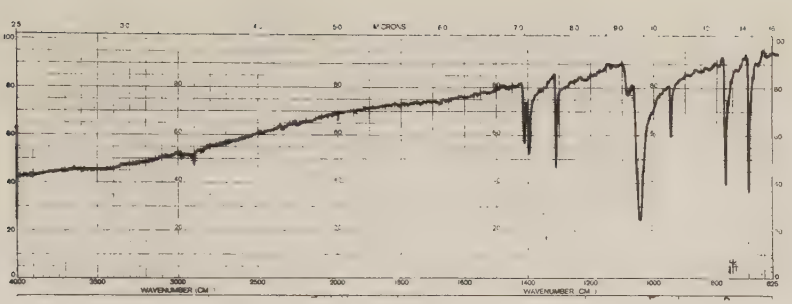


Abbildung 13

IR-Spektrum des TTOE (KBr-Preßling)

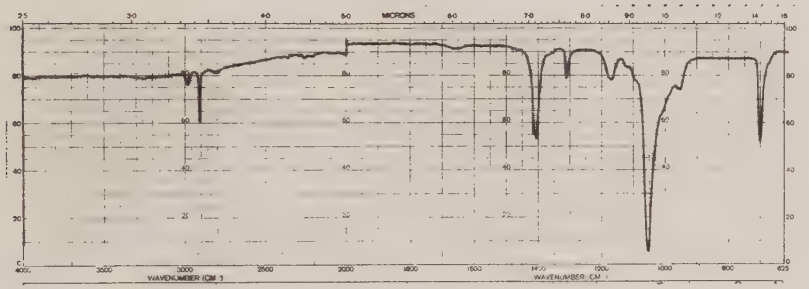


Abbildung 14

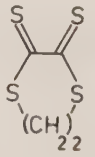
IR-Spektrum des TTOE
Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (3 mg/0,25 ml)
Aufnahme des Spektrums bei Raumtemperatur in einer 0,5 mm Küvette.

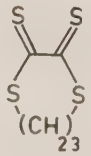
Ein Vergleich der beiden IR-Spektren (Abbildungen: 13+14) zeigt, daß im wesentlichen die charakteristischen Banden in beiden Fällen vorhanden sind, wenn man eine gewisse Veränderung durch die unterschiedliche Aufnahmetechnik berücksichtigt. Eine Aufnahme des reinen Tetrachlorkohlenstoffs gegen Luft in einer Schichtdicke von 0,5 mm zeigt, daß im Bereich

von ca. 720 bis 820 cm^{-1} die Durchlässigkeit 0 % beträgt und daher die im Feststoff-Spektrum auftretende Bande bei 770 cm^{-1} im CCl_4-Spektrum wegfallen muß. Die Konzentration des Dimeren 25a in der spektroskopierten Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ist so gering, daß dadurch keine sichtbare Veränderung des IR-Spektrums verursacht wird. Demnach muß der TTOE im Kristall ausschließlich monomer vorliegen.

18. Versuche zur Darstellung "cyclischer" Tetrathiooxalsäureester

4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (23) und 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (24) sind geeignete Verbindungen mit deren Hilfe die Synthese vom cyclischen Tetrathiooxalsäuredimethylenester und cyclischem Tetrathiooxalsäuretrimethylenester auf bekanntem Wege versucht wurde. Die Darstellung und spektroskopische Identifizierung von 23 und 24 ist in den voranstehenden Kapiteln beschrieben worden.





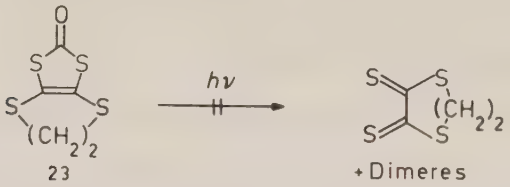
Bei diesen cyclischen Tetrathiooxalsäureestern ist eine transoide Anordnung der Thiongruppierungen wie beim TTOE nicht möglich. Bei erfolgreicher Synthese dieser Tetrathioester wurde

daher die Verschiebung des Gleichgewichtes Monomer/Dimer zugunsten der Dimeren erwartet. Denkbar wäre aber auch die Existenz der cyclischen Tetrathioester ausschließlich in der Form ihrer Dimeren, da durch die cisoide Anordnung der Thiocarbonylgruppen die Dimerisierung im Sinne einer 4 + 2 → 6 Cycloaddition begünstigt sein sollte.

Wie Dougherty [70] an Hand theoretischer Berechnungen und einer Reihe experimenteller Beispiele zeigen konnte, lassen sich bei pericyclischen Reaktionen aus dem Zerfall eines Moleküls beim Beschuß mit Elektronen in der Ionenquelle des Massenspektrometers Voraussagen über mögliche thermisch bzw. photochemisch erlaubte Reaktionswege machen. Im Massenspektrum von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) war ein Bruchstück mit der Masse m/e = 182 vorhanden, der mit dem Molekulargewicht des TTOE übereinstimmt. Die Massenspektrometrie erwies sich in diesem Fall entsprechend den Ausführungen von Dougherty als ein Hinweis für die Synthesemöglichkeit des TTOE über einen cheletropen Reaktionsweg. In den Massenspektren von 23 und 24 sind ebenfalls die Bruchstücke mit der Masse m/e = 180 und m/e = 194 vorhanden, die den Molekulargewichten von Tetrathiooxalsäuredimethylenester bzw. trimethylenester entsprechen. Es blieb also abzuwarten, ob in den beiden letzten Fällen die Beobachtungen im Massenspektrometer auch photochemisch zu realisieren sind.

Wurde eine Lösung von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese des TTOE mit einer Quecksilbermitteldrucklampe TQ 150 bestrahlt,

so kam es zu keiner Bildung von Tetrathiooxalsäuredimethylenester bzw. seinem Dimeren. Aus der Lösung fiel Schwefel aus, der die Durchlässigkeit für das UV-Licht verringerte.



23 + Dimeres

Bei der Aufarbeitung des Ansatzes konnte daher bei einer Bestrahlungszeit von ca. 1 Stunde ein großer Teil an Ausgangsmaterial 23 (ca. 50 - 60 %) zurückgewonnen werden. Eine annähernd vollständige Zersetzung von 23 ließ sich erst nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 7 Stunden erreichen. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Schwefel und Abziehen von Dichlormethan wurde ein Rückstand erhalten, dessen IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß neben wenig Ausgangsmaterial 23 völlig undefinierbare Produkte entstanden waren. Auch an dem Schwefel hafteten diese Produkte in verhältnismäßig geringer Konzentration, wie durch ein IR-Spektrum belegt werden konnte. Die Gase, welche bei der photochemischen Zersetzung von 23 entstanden, wurden mit Hilfe eines Luftballons aufgefangen. Abbildung 15 zeigt das IR-Spektrum der Gase, die durch Photolyse entstanden sind.

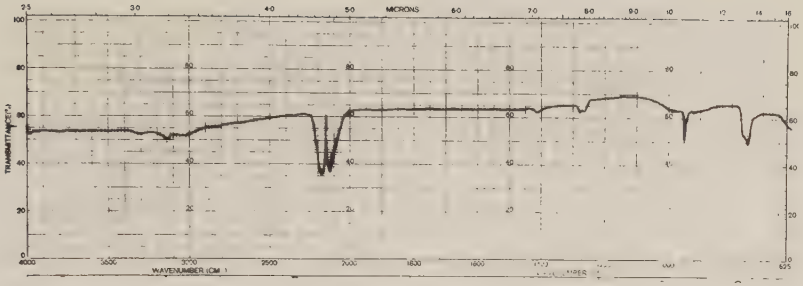
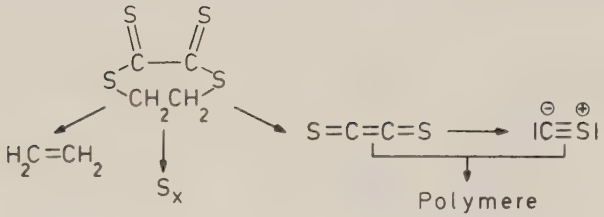


Abbildung 15

IR-Spektrum der Gase, welche bei der Bestrahlung von 4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (23) entstanden sind.

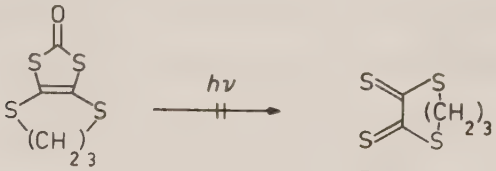
Bei 2150 cm^{-1} erscheint das Rotationsschwingungs-Spektrum von Kohlenmonoxid mit dem verbotenen reinen Schwingungsübergang. Ein Vergleich mit dem bandenarmen IR-Spektrum von Ethylen läßt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Banden zwischen 1000 cm^{-1} und 900 cm^{-1} insbesondere die bei 950 cm^{-1} durch die Anwesenheit von Ethylen hervorgerufen werden. Absorptionsbanden bei 1270 cm^{-1} und 750 cm^{-1} können vorhandenem Dichlormethan zugeordnet werden.

Der geschilderte Sachverhalt läßt die Vermutung aufkommen, daß möglicherweise Tetrathiooxalsäuredimethylenester intermediär durch Photolyse entsteht, dieser aber instabil ist und entsprechend dem nachfolgenden, formalen Schema zerfällt.



Das dabei entstehende, sehr reaktive Kohlenmonosulfid[71] trägt durch Weiterreaktion zur Bildung uneinheitlicher Produkte bei.

Analog waren die Verhältnisse bei der Bestrahlung einer Lösung von 4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (24). Ein cyclischer Tetrathiooxalsäuretrimethylenester bzw. sein Dimeres wurden nicht erhalten.



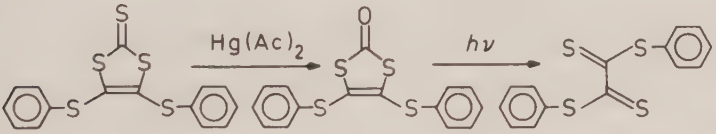
24

Bei längerer Bestrahlungsdauer (ca. 3 - 4 Stunden) konnten nach Abfiltrieren von ausgefallenem Schwefel und Abziehen von Dichlormethan neben Ausgangsverbindung 24 nur undefinierbare Produkte erhalten werden. Letztere hafteten auch an dem ausgefallenem Schwefel. Als einziges Gas ließ sich Kohlenmonoxid mit Hilfe eines Gasphasen-IR-Spektrums nachweisen. Im Gegensatz zu dem vorher entstandenen Ethylen dürfte daher die Trimethylengruppe ausschließlich in dem uneinheitlichen Produktgemisch vorhanden sein.

Versuche, die Bildung der cyclischen Tetrathiooxalsäureester in einer Matrix bei tiefen Temperaturen nachzuweisen, wurden nicht unternommen. Ob die Einstrahlung von monochromatischem Licht im Absorptionsmaximum der Verbindungen 23 und 24 andere Ergebnisse geliefert hätte, wurde ebenfalls nicht untersucht. Die Absorptionsmaxima von 18, 23 und 24 haben annähernd die gleiche Lage (vgl. UV-Spektren im praktischen Teil).

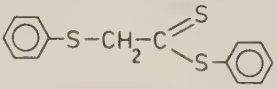
19. Versuche zur Darstellung von Tetrathiooxalsäurediphenylester

Mit Hilfe des vorher beschriebenen Ringschlußverfahrens (siehe Seite 46) sollte die Synthese von 4,5-Diphenylthio-1,3-dithiol-2-thion bzw. -2-on ermöglicht werden.

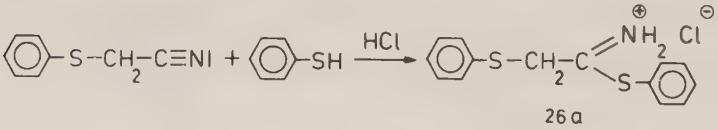


Durch die anschließende photochemische Decarbonylierung war die Herstellung von Tetrathiooxalsäurediphenylester geplant, der infolge seiner guten Abgangsgruppen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nucleophilen aufweisen sollte.

Schwierigkeiten bereitete aber bereits die Synthese von Phenylthio-dithioessigsäurephenylester als Ausgangssubstanz für den Ringschluß.

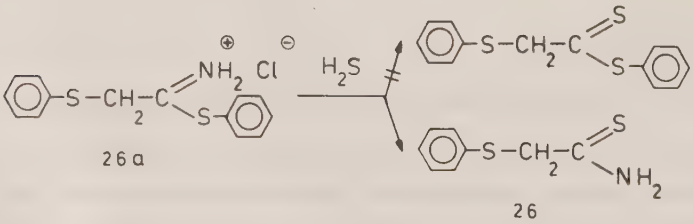


Setzt man nach der üblichen Herstellungsmethode von Dithio- und Thionestern Phenylthioacetonitril mit Thiophenol in Dioxan unter der Katalyse von Chlorwasserstoff um, so entsteht zwar Phenylthio-thioimidoessigsäurephenylester-hydrochlorid (26a).



26a

26a bildet aber in Pyridin mit Schwefelwasserstoff nicht den entsprechenden Dithioester, sondern α-Phenylthio-thioacetamid (26).



26a

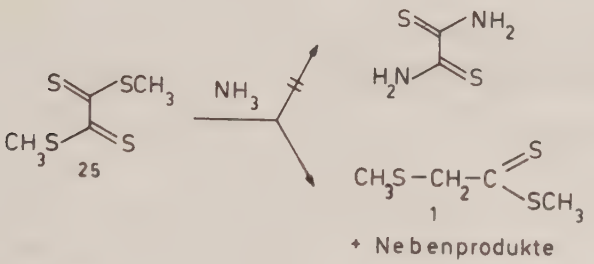
26

Thiophenol ist in diesem Fall die bessere Abgangsgruppe. Versuche in weniger basischen Lösungsmitteln als Pyridin oder durch Acylierung bzw. Sulfonylierung die Nucleophilie des Stickstoffs zu schwächen und eine bessere Abgangsgruppe zu haben, wurden wegen anderer Vorhaben nicht mehr realisiert.

II. Reaktionen von TTOE

1. Umsetzung von TTOE mit Ammoniak und Aminen

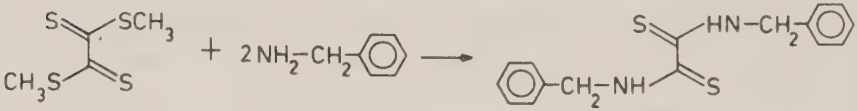
Die Umsetzung von TTOE mit Ammoniak in Tetrachlorkohlenstoff lieferte überraschenderweise nicht das erwartete Dithiooxamid, sondern ergab eine breite Palette nicht genau charakterisierbarer Stoffe. Eine Substanz konnte hierbei als Methylthio-dithioessigsäuremethylester identifiziert werden.



Der Mechanismus, der zu diesen Produkten führt, ist völlig ungeklärt, doch müßte ein carbophiler wie auch ein thiophiler Angriff des Ammoniaks auf den TTOE diskutiert werden. Verbindung 1 konnte durch Destillation von einem überwiegenden Anteil

an Nebenprodukten abgetrennt werden. Der Nachweis, daß es sich um diesen Dithioester handelt, wurde mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie geführt. Auf Zusatz von einer authentischen Probe des Dithioesters 1 erhöhten sich die entsprechenden Signale im Spektrum.

Bei der auch schon von Kissel [1)] beschriebenen Umsetzung des TTOE mit Aminen verlief die Reaktion verhältnismäßig einheitlich, doch zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus einem Ansatz mit Benzylamin, daß auch hier ein Anteil nicht identifizierbarer Stoffe entstanden war.



25 27

2. Cycloadditionen von TTOE

2.1. Einleitung

Da die Umsetzungen des TTOE mit Stickstoff-Nucleophilen zu substituierten N,N'-Dithiooxamiden führt und diese Substanzklasse auch durch Reaktion von Dithionoxalsäuredimethylester mit Aminen von Hoppe [11)] zugänglich gemacht wurde, schien es nicht sinnvoll, in dieser Richtung weiter zu arbeiten. Das Reaktionsverhalten des TTOE gegenüber Ammoniak ist dem von Dithionoxalsäuredimethylester mit Kohlenstoff-Nucleophilen wie z.B. CH-aciden Malonsäurederivaten vergleichbar. In beiden

Fällen kommt es zur Bildung uneinheitlicher Produkte. Erfolgversprechender und weitaus interessanter schien es daher das Verhalten von TTOE als Dien bzw. Dienophil in Cycloadditionen zu untersuchen. Erste Ergebnisse mit dem Dithionoxalsäuremethylester, dem hierbei eine geringere Reaktivität zugesprochen werden kann, liegen bereits vor [1].

Die Formulierung von Selektionsregeln für pericyclische Reaktionen (Cycloadditionen, elektrocyclische und sigmatrope Reaktionen) durch Woodward und Hoffmann [72] trug viel zu ihrem mechanistischem Verhältnis bei. Es muß hierbei aber berücksichtigt werden, daß diese Selektionsregeln weder ein hinreichendes noch ein notwendiges Kriterium für den Ablauf einer Umsetzung sind. Ihre Existenz ergibt sich aus der Tatsache, daß man zur Erklärung der Begünstigung einer Reaktion neben sterischen und elektrostatischen Faktoren noch einen dritten Faktor, nämlich den Orbitalfaktor bzw. Symmetriefaktor berücksichtigen muß (Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie). Diese drei Gruppen von Faktoren sind voneinander unabhängig und komplementär. Die Regeln sind nur dann streng anwendbar, wenn elektrostatische und sterische Faktoren gegenüber Symmetriefaktoren vernachlässigt werden können.

Die "Woodward-Hoffmann"-Regeln beziehen sich auf konzertierte Reaktionen. Unter einer konzertierten Reaktion versteht man aber nicht notwendigerweise eine synchrone Reaktion. Bei Cycloadditionen entstehen Verbindungen verschiedener Ringgröße. Dies geschieht durch die Bildung neuer δ-Bindungen auf Kosten von π-Bindungen. Hinsichtlich des Ablaufs z.B. einer

4 + 2 → 6 Cycloaddition lassen sich mechanistische Alternativen aufzeigen [73], die kurz erläutert werden sollen.

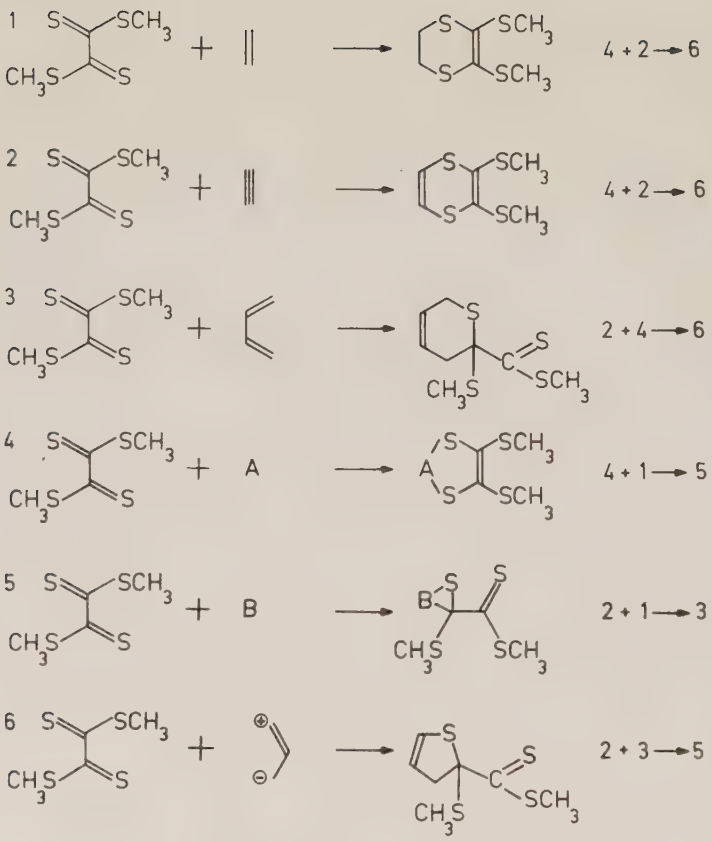
a) Die neuen δ -Bindungen zwischen den Reaktionspartnern können gleichzeitig (synchron) im Rahmen eines Mehrzentrenmechanismus geknüpft werden; es handelt sich also um eine Einstufenreaktion bei der im Energieprofil nur ein Aktivierungsberg überschritten wird. Nur im Extremfall allerdings wird auf der Spitze des Aktivierungsberges die Schließung beider neuer δ-Bindungen prozentual gleich weit fortgeschritten sein. Bei einer konzertierten Reaktion, welche wohl in der Regel meistens auftritt, wird die Bindungsbeziehung gleichzeitig beginnen, aber im Übergangszustand verschieden stark ausgeprägt sein. Wenn die Bindungsschließung an einem Zentrum der am anderen etwas vorauseilt, so werden notwendigerweise die Reaktionspartner Träger einer positiven oder negativen Partialladung (oder eines partiellen Radikalcharakters). Die dabei im Übergangszustand auftretenden positiven und negativen Partialladungen sind klein, in ihrer absoluten Größe jedoch von der Art der reagierenden Komponenten abhängig.

b) Die neuen δ-Bindungen werden nacheinander in zwei Reaktionsschritten gebildet. Das zweigipfelige Energieprofil der Zweistufenreaktion schließt dann entweder eine zwitterionische oder eine biradikalische Zwischenstufe ein. Für die biradikalische Zwischenstufe müssen dabei grundsätzlich ein Singulettzustand (gepaarte Elektronen) und auch ein Triplettzustand diskutiert werden.

Die Anwendung der "Woodward-Hoffmann"-Regeln auf heteroatomhaltige Systeme - wie im vorliegenden Fall des TTOE, welcher als Dithiabutadien angesehen werden kann - ist außerordentlich problematisch, da ein wesentliches Kriterium, nämlich der synchrone bzw. konzertierte Reaktionsverlauf nur in den wenigsten Fällen untersucht wurde. Dies gilt auch speziell für den TTOE, dessen Reaktionsvermögen an ausgewählten präparativen Beispielen im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll. Ein Beispiel für das Durchbrechen der Auswahlregeln ist die photochemisch induzierte "Cycloaddition" von 1,2-Diketonen und ortho-Chinonen [74].

Huisgen [75] schlug eine neue Begriffsbestimmung und Klassifizierung der Cycloadditionen vor. In der Erkenntnis, daß es unzweckmäßig ist, Definition und Einteilung allein auf den Mechanismus zu gründen, orientiert er sich ausschließlich am Reaktionsprodukt. Schließt man sich diesem Prinzip an, so können die nachstehend beschriebenen Umsetzungen als Cycloadditionen aufgefaßt werden. Die Klassifizierung geschieht mit Hilfe der Anzahl der beteiligten π-Orbitale.

Bei formalistischer Betrachtungsweise des TTOE als Dithiabutadien ergeben sich folgende Cycloadditionsmöglichkeiten.



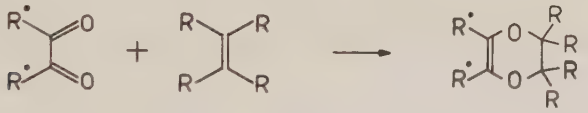
Die Cycloadditionsmöglichkeiten 1-4 sind Gegenstand der nachstehend beschriebenen Umsetzungen mit dem TTOE. Hierbei wird an verschiedenen Beispielen ein Vergleich mit dem Dithionoxalsäuredimethylester (DTOE) +) und Sauerstoffanalogen gezogen.

+) Im folgenden verwandte Abkürzung.

2.2. 4 + 2 → 6 Cycloadditionen

Alkene als Dienophilkomponente

Pfundt und Schenk [74] haben über 4 + 2 → 6 Cycloadditionen von ortho-Chinonen und 1,2-Diketonen - die Sauerstoffanalogen der Dithiabutadiene - intensiv gearbeitet. Es entstehen hierbei 1,4-Dioxenverbindungen.



Diese nach Schönberg [76] benannte Reaktion verläuft gemäß dem oben angegebenen Schema sowohl thermisch wie auch photochemisch, versagt aber bei "klassischen" Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid. Ortho-Chinone zeigen hierbei eine höhere Aktivität als die offenkettigen 1,2-Diketone. Der Mechanismus dieses photochemischen und thermischen Ringschlusses ist im Detail nicht geklärt. Diskutiert wird ein nicht konzertierter, über eine biradikalische Zwischenstufe verlaufender Reaktionsweg.

Über die Chemie von 1,2-Dithiocarbonylverbindungen als Dienkomponente bei Cycloadditionsreaktionen ist wenig bekannt. G.N. Schrauzer und H.N. Rabinowitz [77] beschreiben die Reaktion von Bis-(diphenyldithien)nickel mit Norbonadien, die beim Er-

wärmen ein Cycloaddukt des frei nicht bekannten Dithiobenzils an Norbornadien bilden. Für ein weiteres Beispiel mit Bis-(p-dimethylamino)-dithiobenzyl vgl. Seite 62.

Umsetzung von TTOE mit Doppelbindungen, welche in cyclisch gespannte Systeme eingebaut sind.

2.2.1. TTOE mit Norbornadien

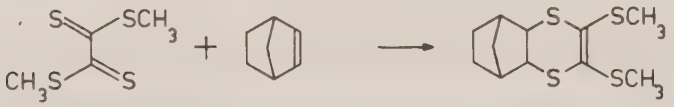
Norbornadien besitzt eine Ringspannungsenergie von ca. 35,0 kcal/Mol [78]. Die Angaben anderer Literaturstellen liegen in vergleichbarer Größenordnung [79]. Bicyclo(2.2.1.)heptan dagegen hat nur eine Ringspannungsenergie von 17,5 kcal/Mol. Setzt man den TTOE und Norbornadien im Verhältnis 2:1 um, so verläuft die Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von ca. 1/2 - 1 Stunde quantitativ. Norbornadien fungiert zweimal als Dienophil. Nimmt man vereinfachend an, daß das entstandene 2:1-Additionsprodukt 28 vergleichbare Ringspannungsenergien hat wie Norbornan, so beträgt der Verlust an Spannung ca. 17,5 kcal/Mol.

25 28

Im 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum zeigen sich zwei nicht aufgelöste Multipletts bei δ = 3,42 ppm für 4 H-Atome und bei δ = 2,53 ppm für die 2 Protonen der Methylenbrücke und 2 Protonen der Brückenköpfe. Die 4 -SCH_3-Gruppen kommen bei δ = 2,37 ppm zur Resonanz. Das Integralverhältnis beträgt 4:4:12. Th. Kissel hatte das analoge 2:1-Additionsprodukt ebenfalls erhalten, indem er den DTOE mit Norbornadien in Methylenchlorid ca. 5 Stunden am Rückfluß erwärmte. Er konnte durch Entkopplungsexperimente im 100 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum und durch eine Kopplungskonstante von 155,0 Hz für die mit Schwefel substituierten Kohlenstoffe im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen, daß auch hier wie in fast allen anderen Fällen an Bicyclo(2.2.1.)hepten-Systemen eine Cycloaddition zum exo-Produkt führt. Schon Alder, Stein und Schneider [80] hatten dies für die Phenylazid-Anlagerung an Norbornen auf indirektem Wege bewiesen. Die ^{13}C-Kopplungskonstanten der mit Schwefel substituierten Kohlenstoffe im vorliegenden 2:1-Addukt betragen 152,0 Hz. Somit wird auch bei dieser Verbindung die exo-Addition bestätigt. Die Kopplungskonstanten scheinen im Falle der Bicyclo(2.2.1.)heptan-Derivate eine empfindliche Sonde für endo- bzw. exo-Substitution zu sein (^{13}C-NMR-Spektrum siehe praktischer Teil).

2.2.2. TTOE mit Norbornen

Norbornen hat eine kleinere Ringspannungsenergie als Norbornadien. Der Betrag beläuft sich auf ca. 27,0 kcal/Mol [78]. Setzt man TTOE und Norbornen im Verhältnis 1:1 um, so erhält man auch hier in ca. 1/2 - 1 Stunde das entsprechende Cycloadditionsprodukt. Unter der vereinfachenden Annahme, daß Bicyclo (2.2.1.)heptan und entsprechend substituiertes Additionsprodukt 29 vergleichbare Ringspannungsenergien haben, vermindert sich durch Cycloaddition die Spannung um einen Betrag von ca. 9,5 kcal/Mol.



25 29

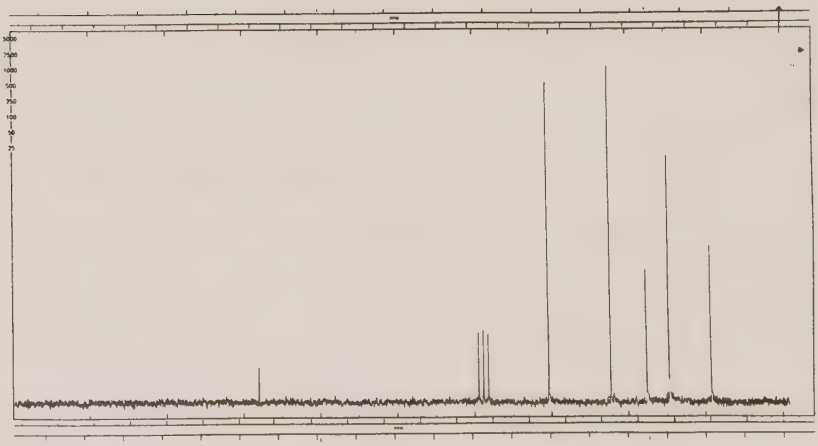
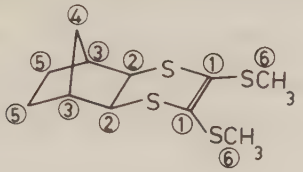


Abbildung 16

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von dem Cycloadditionsprodukt 29 von TTOE an Norbornen.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren.



29

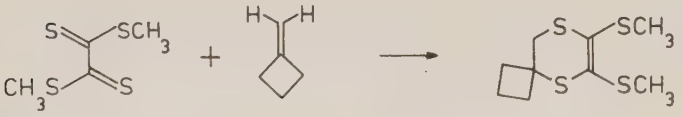
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	135,3 ppm	- M
2	60,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 151,0 Hz D
3	44,4 ppm	$^1J_{13CH}$ = 144,5 Hz D
4	35,1 ppm	$^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz T
5	29,3 ppm	$^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz T
6	18,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz Q

Die Kopplungskonstante von 151,0 Hz an den Kohlenstoffatomen 2 ist auch hier ein Indiz für exo-Addition.

Die spektroskopische Charakterisierung der in dieser Arbeit beschriebenen Cycloadditionsprodukte wurde vor allem auch mit Hilfe der ^{13}C-NMR-Spektroskopie vorgenommen, da die ^1H-NMR-Spektren weit weniger aussagekräftig sind infolge komplexer Signalaufspaltungen und -überlagerungen. Die Interpretation der Spektren und Zuordnung der Kohlenstoffe wurde wie üblich mit Hilfe der Verschiebungen und Kopplungskonstanten sowie auf Grund von vergleichbarem Spektrenmaterial vorgenommen.

2.2.3. TTOE mit Methylencyclobutan

Um mit diesem Alken ein entsprechendes Cycloadditionsprodukt 30 zu erhalten, wird der TTOE mit einem ca. 10fachen Überschuß an Methylencyclobutan in Tetrachlorkohlenstoff unter gelindem Sieden des Lösungsmittels ca. 100 Stunden erwärmt.



25 30

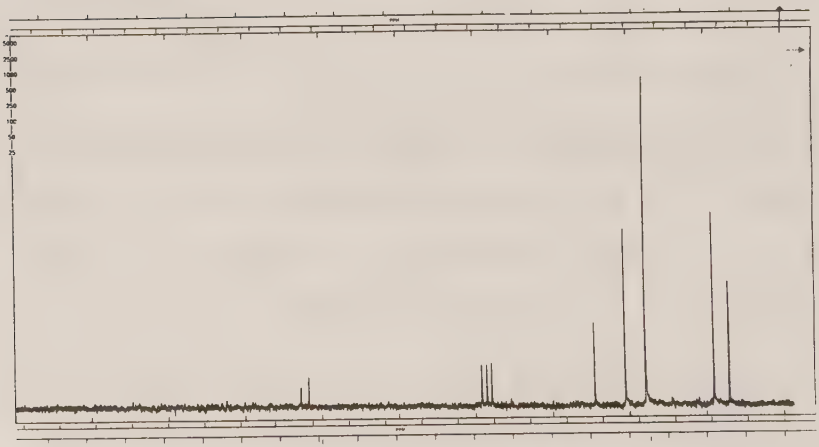
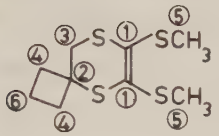


Abbildung 17

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Cycloadditionsproduktes 30 von TTOE an Methylencyclobutan.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren.



30

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	125,1 ppm	-	M
1	123,1 ppm	-	M
2	49,1 ppm	-	S
3	41,2 ppm	$^1J_{13CH}$ = 135,0 Hz	T
4	33,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 134,0 Hz	T
5	18,4 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	T
6	14,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 137,0 Hz	Q

Die beiden $-SCH_3$-Kohlenstoffe haben im ^{13}C-NMR die gleiche chemische Umgebung. Hingegen erscheinen im ^1H-NMR-Spektrum zwei verschiedene Singuletts bei 2,37 und 2,36 ppm, die auf diese Gruppen hinweisen.

Methylencyclobutan und Methylcyclobutan haben vergleichbare Spannungsenergien von 28,8 kcal/Mol und 27,0 kcal/Mol [78]. Im entstandenen Cycloadditionsprodukt dürfte die Spannungsenergie ebenfalls von vergleichbarer Größenordnung sein. Eine treibende Kraft, die sich in den beiden vorhergehenden Beispielen im Abbau von Spannung äußerte, fehlt bei dieser Umsetzung. Sie scheint somit keine Voraussetzung für den erfolgreichen Reaktionsablauf zu sein. Allerdings sind dann drastischere Umsetzungsbedingungen notwendig.

2.2.4. TTOE mit Cyclopenten

Setzt man TTOE und Cyclopenten im Verhältnis 1:1 in Tetrachlorkohlenstoff um, so kommt es nach ca. 5-6 Tagen zur vollständigen Umsetzung bei Raumtemperatur. Eine Verkürzung der Reaktionszeit läßt sich durch erhöhte Temperatur oder einen Überschuß von Cyclopenten erreichen.

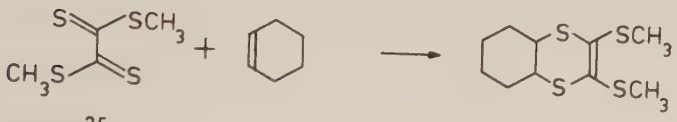
25 31

Vergleicht man die Ringspannungsenergien von Cyclopenten [78] (6,8 kcal/Mol) und Cyclopentan (7,2 kcal/Mol), so sollte auch bei dieser Umsetzung kein Abbau von Ringspannung erfolgen.

2.2.5. TTOE mit Cyclohexen

Setzt man TTOE und Cyclohexen im Verhältnis 1:1 in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur um, so kommt es im Gegensatz zu vergleichbaren Umsetzungsbedingungen mit Cyclopenten zu keiner Bildung eines Additionsproduktes. Auch ein Erhöhen der Temperatur oder das Zusetzen von etherischer Tetrafluorborsäure-Lösung führt zu keinem positiven Ergebnis. Das Cycloadditionsprodukt 32 läßt sich erst dann erhalten, wenn der TTOE in einem großen Überschuß an Cyclohexen gelöst und dieser

Ansatz unter schwachem Sieden von Cyclohexen ca. 5 Stunden erwärmt wird. Die größere Reaktionsträgheit von Cyclohexen gegenüber Cyclopenten schlägt sich auch bei anderen Cycloadditionen nieder, so z.B. bei der von Huisgen [81] beschriebenen Addition von 1,3-Dipolen an Doppelbindungen.



25 32

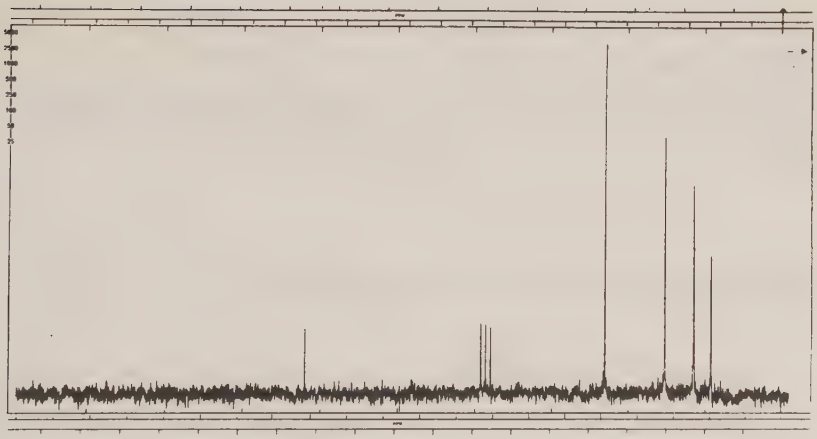
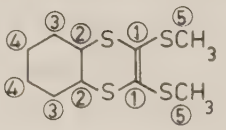


Abbildung 18

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) vom Additionsprodukt 32 von TTOE an Cyclohexen.

Die Zuordnung der Signale ist folgendermaßen sinnvoll.



32

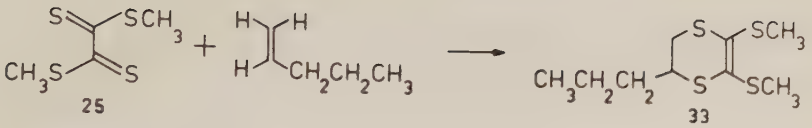
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	123,6 ppm	-	M
2	46,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 145,7 Hz	D
3	30,4 ppm	$^1J_{13CH}$ = 129,5 Hz	T
4	23,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 128,5 Hz	T
5	18,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,4 Hz	Q

Die letzten fünf Umsetzungen zeigen, daß die Cycloadditionen von TTOE besonders rasch und einfach verlaufen, wenn als Dienophil stark "winkelgespannte" Doppelbindungen eingesetzt werden.

Umsetzung von TTOE mit offenkettigen Alkenen

2.2.6. TTOE mit 1-Penten

Durch Lösen von TTOE in überschüssigem 1-Penten kann nach ca. 48 Stunden Reaktionsdauer eine vollständige Umsetzung erzielt werden. Ein Erhöhen der Temperatur ist hierbei nicht erforderlich.



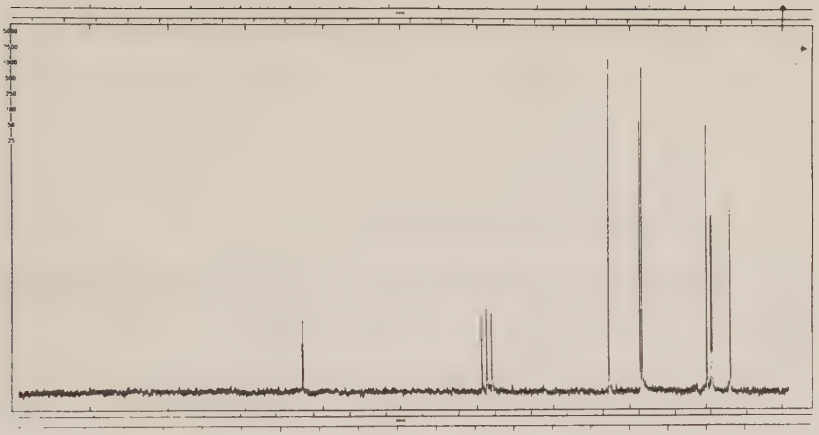
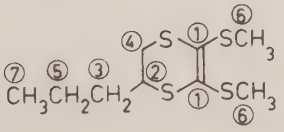


Abbildung 19

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 33 von TTOE an 1-Penten.

Die Zuordnung der Signale wurde folgendermaßen vorgenommen.

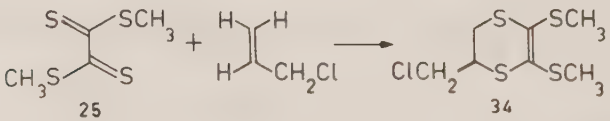


33

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	125,0 ppm	-	M
1	124,7 ppm	-	M
2	45,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 145,5 Hz	D
3	37,4 ppm	$^1J_{13CH}$ = 128,5 Hz	T
4	36,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 143,0 Hz	T
5	20,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 125,0 Hz	T
6	18,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q
6	18,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q
7	13,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 126,0 Hz	Q

2.2.7. TTOE mit Allylchlorid

Die Umsetzung mit diesem Olefin erfolgt unter analogen Bedingungen wie mit 1-Penten. Die im experimentellen Teil aufgeführten spektroskopischen Daten bestätigen die vorgeschlagene Struktur.

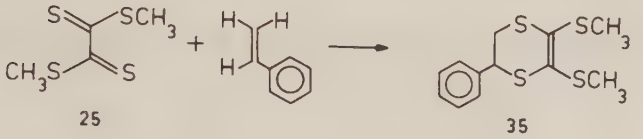


25 34

2.2.8. TTOE mit Styrol

Die Doppelbindung im Styrol besitzt mit dem Phenyl-Rest einen elektronenliefernden Substituenten. Styrole sind z.B. bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf

Dienophile gegenüber Tetrazinen[73]. Die Umsetzung von TTOE mit einem geringen Überschuß an Styrol (1:2) verläuft in ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ. Durch Erhöhen der Temperatur läßt sich diese Zeit verkürzen.



25 35

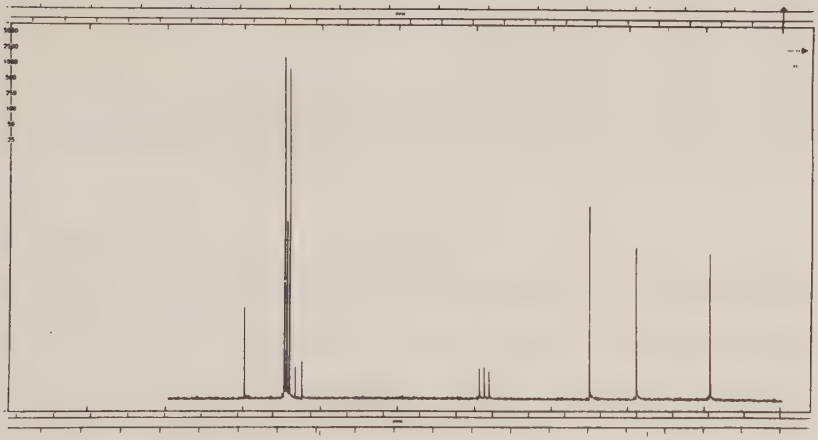
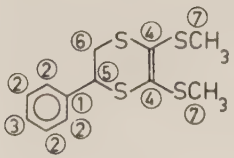


Abbildung 20

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Cycloadditionsproduktes 35 von TTOE an Styrol.

Die Zuordnung der Signale wurde folgendermaßen vorgenommen.



35

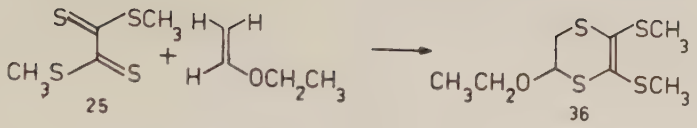
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	139,0 ppm	-	S
2	128,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 160,0 Hz	D
2	127,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 160,0 Hz	D
3	128,2 ppm	$^1J_{13CH}$ = 160,0 Hz	D
4	126,0 ppm	-	M
4	124,4 ppm	-	M
5	49,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 146,5 Hz	D
6	37,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 142,5 Hz	T
7	18,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz	Q

Umsetzung von TTOE mit elektronenreichen Olefinen

Elektronenreiche Olefine sind gute Dienophile bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.

2.2.9. TTOE mit Ethylvinylether

Wird der TTOE in wenigen Millilitern Ethylvinylether gelöst, so setzt er sich innerhalb einer halben Stunde mit dem Dienophil vollständig um.



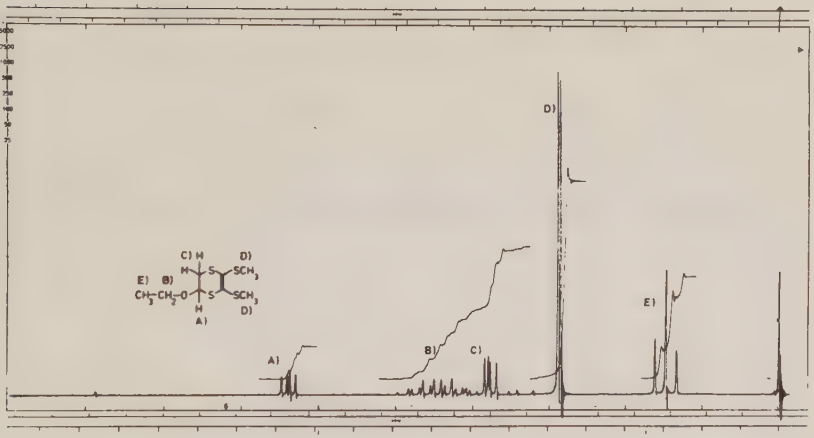


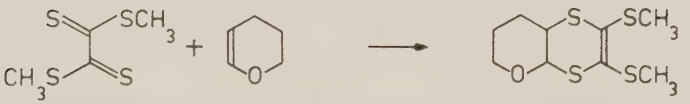
Abbildung 21

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 36 von TTOE mit Ethylvinylether.

2.2.10. TTOE mit 3,4-Dihydro-2-H-pyran

Die Umsetzung dieses cyclischen elektronenreichen Olefins mit TTOE gelingt, wenn mit einem großen Überschuß an Dienophil gearbeitet und der Ansatz ca. 5 Stunden unter schwachem Sieden von 3,4-Dihydro-2-H-pyran erwärmt wird. Arbeitet man

bei Raumtemperatur, so verlängert sich die Reaktionszeit auf ca. 4-5 Tage (vgl. auch Umsetzungsbedingungen von TTOE mit Cyclohexen).



25 37

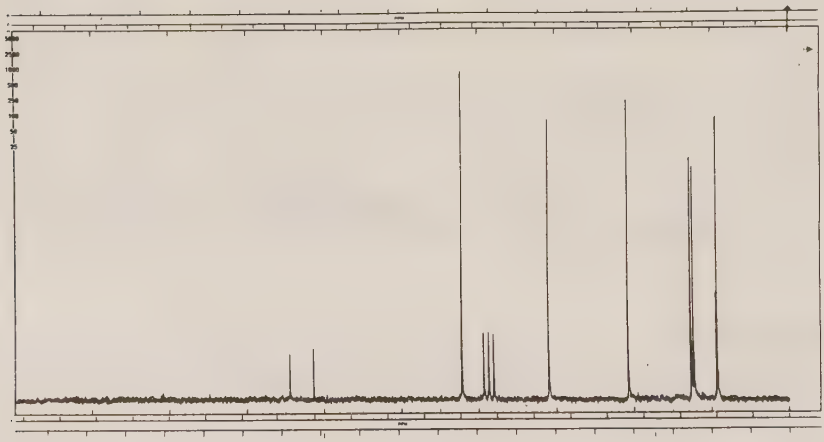
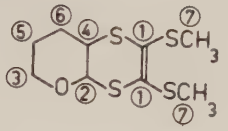


Abbildung 22

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) vom Additionsprodukt 37 des TTOE an 3,4-Dihydro-2-H-pyran.

Die Zuordnung der Signale wurde folgendermaßen vorgenommen.



37

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	128,2 ppm	-	M
1	122,0 ppm	-	M
2	83,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 168,0 Hz	D
3	61,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 144,5 Hz	T
4	41,3 ppm	$^1J_{13CH}$ = 139,5 Hz	D
5	25,1 ppm	$^1J_{13CH}$ = 130,5 Hz	T
6	24,4 ppm	$^1J_{13CH}$ = 127,0 Hz	T
7	18,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q

2.2.11. TTOE mit Piperidino-cyclohexen

Bei der Umsetzung von TTOE mit Piperidino-cyclohexen (1:1) in Benzol kommt es innerhalb weniger Minuten zu einer Aufhellung des Ansatzes, was auf eine Reaktion zwischen den Komponenten unter Verschwinden des TTOE hindeutet. Bei der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Rohproduktes ergaben sich Hinweise für eine 4 + 2 → 6 Cycloaddition zwischen TTOE und dem Enamin als Dienophil. Bei der Aufarbeitung und Reinigung des Ansatzes schien das entstandene Addukt jedoch instabil zu

sein und es bildeten sich völlig uneinheitliche Zersetzungsprodukte. G. Henssen [82] hatte bei der Umsetzung von DTOE mit Piperidino-cyclohexen die gleichen Erfahrungen gemacht. Auf weitere Untersuchungen an diesem Problem wurde dann innerhalb dieser Arbeit verzichtet. Insbesondere sollte man zunächst offenkettige Enamine als Dienophile einsetzen.

2.2.12. TTOE mit Tetramethylthioethylen

Die Reaktion des TTOE mit ca. einem 3fachen Überschuß an Tetramethylthioethylen lieferte kein Cycloadditionsprodukt. Bei diesem Versuch wurde der Ansatz ca. 7 Tage unter gelindem Sieden des Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff erwärmt. Gründe für das Ausbleiben der Cycloaddition sind schwer einsichtig, doch sollten vielleicht folgende Aspekte berücksichtigt werden:

a) die gewählten Reaktionsbedingungen müßten viel stärker variiert werden, bevor man von einem endgültigen Scheitern der Cycloaddition reden kann,

b) eine ausgeprägte Reaktionsträgheit bei Tetrathioalkylethylenen wird auf eine Wechselwirkung von d-Orbitalen des Schwefels mit den p-Orbitalen des Kohlenstoffs zurückgeführt [83],

c) die Doppelbindung im Tetramethylthioethylen ist auf Grund der verhältnismäßig voluminösen Schwefelsubstituenten gegen weitere Umsetzungen stark abgeschirmt.

Umsetzung von TTOE mit elektronenarmen Alkenen

Elektronenanziehende Substituenten im Dienophil beschleunigen in der Kohlenstoffchemie bei Diels-Alder-Reaktionen die Umsetzung vor allem auch gegenüber elektronenreichen Dienen. Beispiele hierfür sind Acrylsäurenitril und die "klassischen Dienophile" Tetracyanethylen und Maleinsäureanhydrid.

2.2.13. TTOE mit Acrylsäurenitril

Wird TTOE in einem Überschuß an Acrylsäurenitril gelöst und der Ansatz ca. 5 Stunden unter Rückfluß erwärmt, so entsteht das Cycloaddukt 38.

25 38

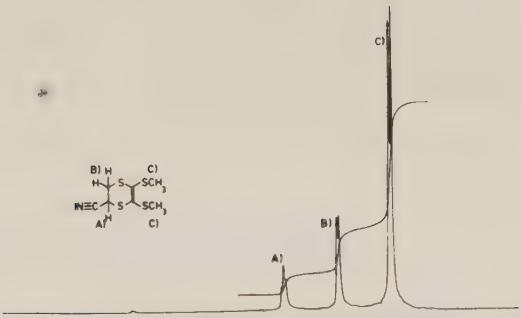
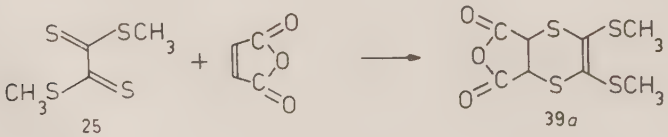


Abbildung 23

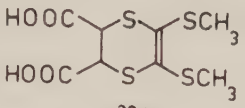
^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 38 von TTOE an Acrylsäurenitril.

2.2.14. TTOE mit Maleinsäureanhydrid

Bei einem Umsetzungsverhältnis von TTOE zu Maleinsäureanhydrid von 1:1 bildet sich innerhalb von zwei Tagen das Additionsprodukt 39a. Ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur ist nicht erforderlich.



Hierbei ist unbedingt darauf zu achten, daß das eingesetzte Dichlormethan wasserfrei ist. Es entsteht sonst durch Hydrolyse die freie Dicarbonsäure 29b.



39b

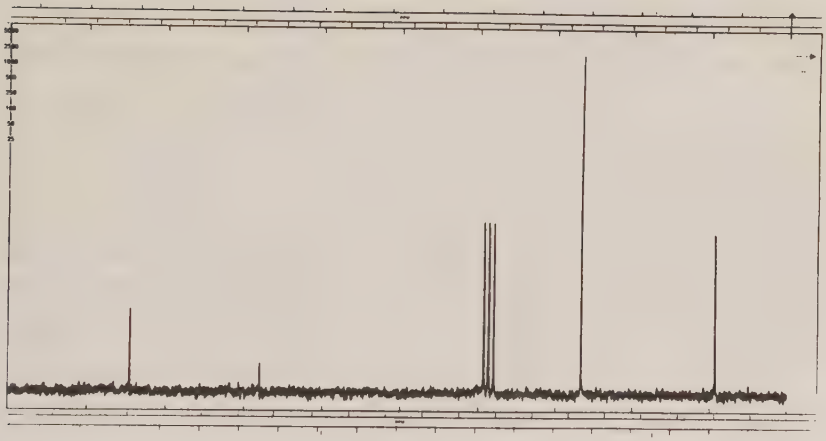
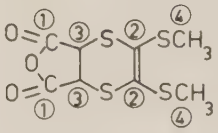


Abbildung 24

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 39a von TTOE an Maleinsäureanhydrid.

Das Spektrum läßt sich folgendermaßen interpretieren.



39a

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	168,4 ppm	-	S
2	135,4 ppm	-	M
3	53,2 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 148,5 Hz	D
4	18,6 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 142,0 Hz	Q

Die Kohlenstoffresonanzen der Anhydrid-Struktur 39a werden nicht durch Kopplungen mit den benachbarten 3-H-Protonen aufgespalten. Bei der entsprechenden Dicarbonsäure 39b, welche in Deuteroacetonitril ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen wurde, koppeln die Kohlenstoffe der Carbonylfunktionen mit 3-H und dem Proton am Sauerstoff ($^{2}J_{13CH}$ = 8,0 Hz; $^{2}J_{13CH}$ = 6,0 Hz).

2.2.15. TTOE mit Tetracyanethylen

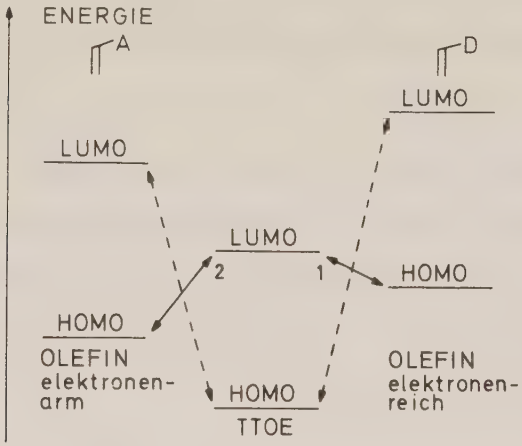
Eine Umsetzung von TTOE mit Tetracyanethylen (1:1) in Chloroform lieferte kein Additionsprodukt bei Erwärmen des Ansatzes unter Rückfluß über einen Zeitraum von ca. 40 Stunden. Weitere Versuchsbedingungen wurden nicht erprobt, so daß ein abschließendes Urteil verfrüht wäre.

2.2.16. Schlußbetrachtung

Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, daß der TTOE mit einer breiten Palette von Alkenen als Dienophil 4 + 2 → 6 Cycloadditionen eingeht. Bei den wenigen Ausnahmen steht eine endgültige Klärung noch aus. Eine Lösungsmittelabhängigkeit bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht beobachtet. Sofern das Dienophil nicht als Lösungsmittel genutzt wurde, erfolgte die Wahl von Tetrachlorkohlenstoff aus rein praktischen Erwägungen, da eine Verfolgung des Reaktionsverlaufs mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie hierin am optimalsten ist. Bei schlechter Löslichkeit von Dienophilen in Tetrachlorkohlenstoff wurde auf polarere Lösungsmittel wie Chloroform oder Methylenchlorid zurückgegriffen.

Vergleicht man z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit von TTOE mit dem elektronenreichen Ethylvinylether und dem elektronenarmen Maleinsäureanhydrid trotz etwas unterschiedlicher Umsetzungsbedingungen, so stellt man fest, daß bei einem elektronenreichen Olefin die Reaktion sehr viel schneller verläuft als bei einem elektronenarmen Olefin. Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür könnte folgendermaßen sein. Nach Fukui[84)] wird die größte Stabilisierung des Übergangszustandes mit den Orbitalen festgestellt, deren Energiedifferenz am geringsten ist. Eine interessante Folge hiervon ist, daß sich die einzig bedeutenden Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen aus einer Kombination eines besetzten Orbitals des einen und des unbesetzten Orbitals des anderen Moleküls ergeben. Bei elektronenreichen Olefinen liegen das höchst besetzte Molekül-

orbital (HOMO) und das niedrigst unbesetzte Molekülorbital (LUMO) energetisch höher als die entsprechenden Orbitale (HOMO, LUMO) eines elektronenarmen Olefins.



Schema

Schematische Darstellung der Orbitalverhältnisse zwischen TTOE und Olefinen unter qualitativen Aspekten.

Unter der Annahme, daß HOMO und LUMO des TTOE relativ niedrig liegen, ergeben sich die günstigsten Wechselwirkungen zwischen dem LUMO des TTOE und HOMO der Olefine. Dabei ist die Wechselwirkung 1 mit dem elektronenreichen Olefin günstiger, was sich in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit niederschlägt. Es scheinen hier analoge Verhältnisse wie bei einer Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf vorzuliegen. Ob diese Betrachtung aber richtig ist, müssen umfangreiche, an diese Arbeit anschließende theoretische Untersuchungen zeigen.

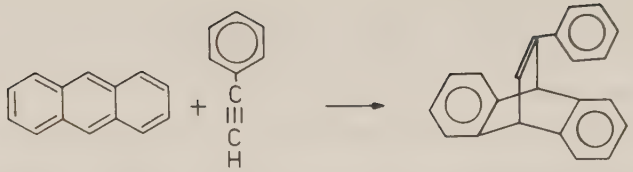
Dazu gehört auch die Berechnung der Orbitalverhältnisse bzw. Bestimmung des HOMO und LUMO vom TTOE mit Hilfe spektroskopischer Methoden.

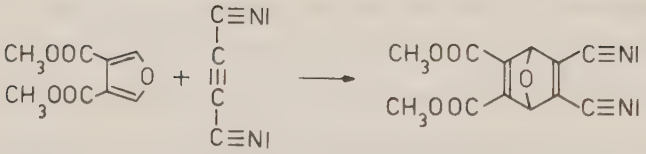
Ein weiterer Aspekt zukünftiger Arbeiten sollten Studien zum Reaktionsmechanismus sein. Wichtige Kriterien dafür liefern u.a. die Ermittlung der Aktivierungsparameter wie Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie, die sich über die Eyring-Gleichung experimentell ermitteln lassen. Bei Diels-Alder-Reaktionen fand man geringe Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien, die auf einen hochgeordneten geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand schließen lassen, der als wichtiges Kriterium für eine synchrone bzw. konzertierte Bindungsschließung gewertet werden kann [73].

2.3. 4 + 2 → 6 Cycloadditionen

Alkine als Dienophilkomponente

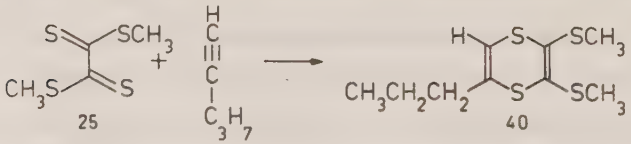
Alkine sind gegenüber Alkenen reaktionsträgere Dienophile, doch wird die Geschwindigkeitskonstante höchstens auf 1/20 abgesenkt. Bei den Dreifachbindungsdienophilen erhöhen elektronenanziehende Substituenten ebenso die Reaktivität wie es auch von Doppelbindungsdienophilen bekannt ist [85,86].





2.3.1. TTOE mit 1-Pentin

Wird TTOE mit einem Überschuß an 1-Pentin ca. 6 Tage unter schwachem Sieden des Lösungsmittels Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, so entsteht ein Additionsprodukt 40. 1-Pentin fungiert gegenüber dem TTOE als Dienophil.



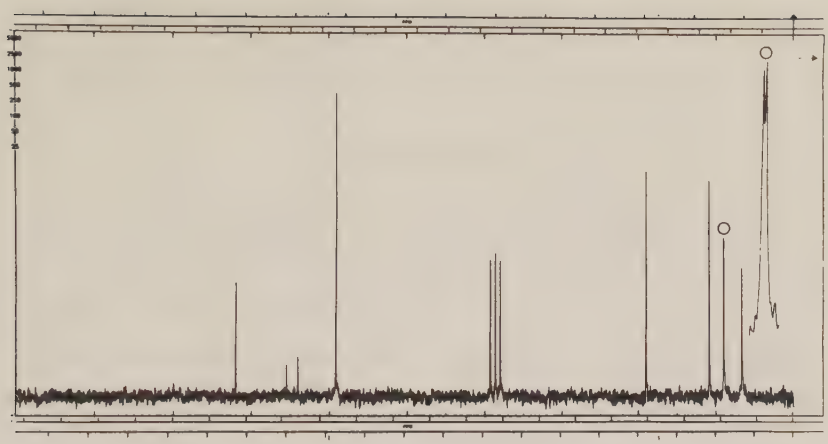
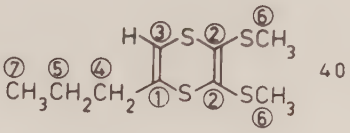


Abbildung 25

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von dem Additionsprodukt 40 von TTOE an 1-Pentin.

Die Zuordnung der Signale wurde folgendermaßen vorgenommen.



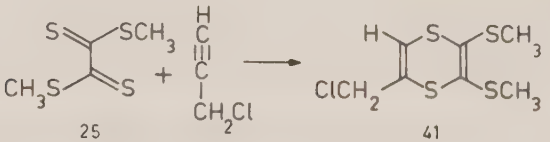
40

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	143,4 ppm	-	M
2	130,5 ppm	-	M
2	127,6 ppm	-	M
3	117,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 171,0 Hz	D
4	38,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 127,5 Hz	T
5	21,7 ppm	$^1J_{13CH}$ = 124,0 Hz	T

6	18,07 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz Q
6	18,01 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz Q
7	13,3 ppm	$^1J_{13CH}$ = 121,0 Hz Q

2.3.2. TTOE mit Propargylchlorid

Bei der Umsetzung von TTOE mit Propargylchlorid wird das Dienophil im Überschuß eingesetzt und der Ansatz ca. 8 Stunden in Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß erwärmt. Die Reinigung des Additionsproduktes ist nur mit Hilfe von Aktivkohle möglich. Auf einer Aluminiumoxid- bzw. Kieselgel-Säule zersetzt sich die Substanz.



25 41

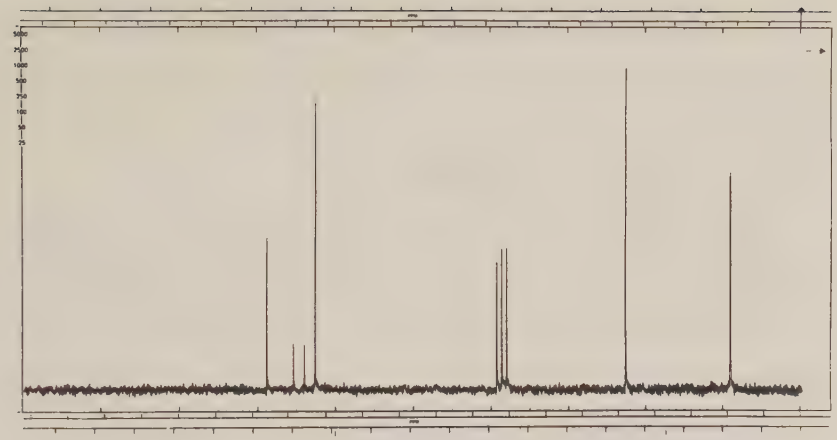
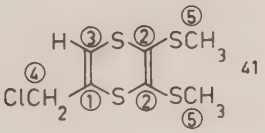


Abbildung 26

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von dem Additionsprodukt 41 von TTOE an Propargylchlorid.

Die Zuordnung der Signale wurde folgendermaßen vorgenommen.



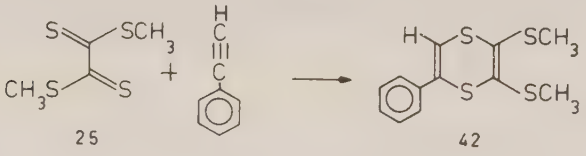
41

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstanten	
1	137,1 ppm	Duplett von Tripletts $^2J_{13CH}$ = 7,0 Hz; $^2J_{13CH}$ = 4,5 Hz	
2	130,3 ppm	-	M
2	127,6 ppm	-	M
3	124,8 ppm	$^1J_{13CH}$ = 178,0 Hz	D
4	45,1 ppm	$^1J_{13CH}$ = 153,0 Hz	T

5	18,16 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz Q
5	18,07 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz Q

2.3.3. TTOE mit Phenylacetylen

Werden TTOE und Phenylacetylen im Verhältnis 1:2 in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so bildet sich das Additionsprodukt 42 in ca. 20 Stunden durch Erwärmen des Ansatzes unter Rückfluß.



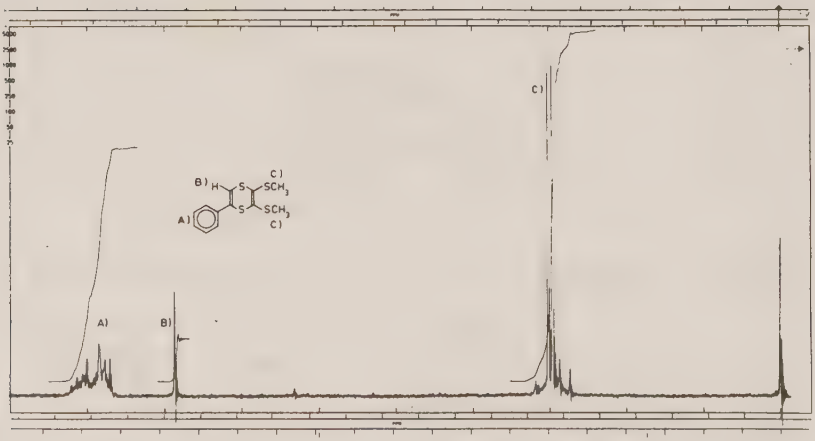


Abbildung 27

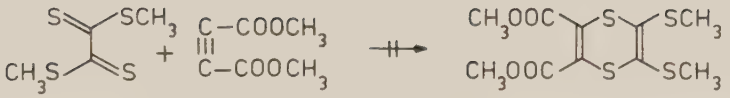
^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 42 von TTOE an Phenylacetylen. Die zusätzlichen kleinen Resonanzen zwischen 2 und 3 ppm sind nicht abgetrennten Verunreinigungen zuzuordnen.

Die Reinigung dieses Additionsproduktes 42 von Nebenprodukten ist noch unbefriedigend. Generell stellen die 4 + 2 → 6 Cycloadditionsprodukte des TTOE eine Substanzklasse dar, deren Reinigung große Schwierigkeiten bereitet. Sind nicht sehr polare Gruppen im Molekül vorhanden, so fallen Öle an, die sich bei der Destillation zersetzen. Befriedigende Ergebnisse konnten bei einem überwiegenden Teil der Produkte durch Filtration über gepulverte Aktivkohle erzielt werden, doch tritt dabei ein großer Substanzverlust durch Adsorption ein. Im vorliegenden Fall konnte die Bildung von Nebenprodukten weder durch einen größeren Überschuß an Phenylacetylen noch durch Einsatz eines Katalysators wie Aluminium(III)chlorid zurückgedrängt werden. Katalysatoren erhöhen bei Cycloadditionen nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern fördern häufig auch die Bildung einheitlicherer Produkte [73]. Als mögliche Erklärung hierfür wird eine Komplexbildung zwischen der Lewissäure und dem Dienophil bzw. Dien diskutiert [87].

Die aus Dreifachbindungen gebildeten Dithiene stabilisieren sich unter den beschriebenen Synthesebedingungen nicht unter Abscheidung von Schwefel zu aromatischen Thiophen-Derivaten.

2.3.4. TTOE mit Acetylendicarbonsäuremethylester

Setzt man TTOE mit einem Überschuß (6fach) an Acetylendicarbonsäuremethylester in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 20 °C um, so fällt nach ca. 2 Tagen eine weiße Substanz aus, deren Massenspektrum und Analyse eindeutig auf ein 2:1-Addukt (Acetylendicarbonsäuremethylester:TTOE = 2:1) hinweisen.



Das erwartete 1:1-Additionsprodukt läßt sich auch nicht durch Umsetzung äquimolarer Mengen TTOE und Acetylendicarbonsäuremethylester bei ca. 20 °C erhalten. Die Hälfte der eingesetzten Menge an TTOE bleibt dann erhalten, während die andere Hälfte in dem 2:1-Addukt eingebaut ist.

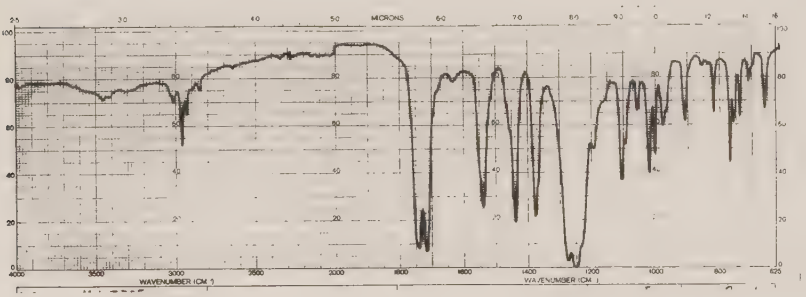


Abbildung 28

IR-Spektrum vom 2:1-Addukt (Acetylendicarbonsäuremethylester und TTOE) 43.

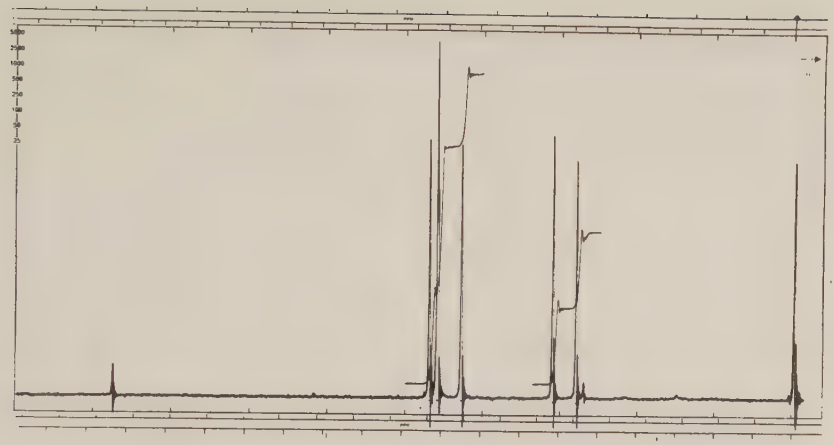


Abbildung 29

^{1}H-NMR-Spektrum vom 2:1-Addukt (Acetylendicarbonsäure-methylester und TTOE) 43.

Zuordnung der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum von

		Verhältnis der Protonen
3,94 ppm	$-COOCH_3$	3
3,86 ppm	$-COOCH_3$	6
3,84 ppm	$-COOCH_3$	
3,60 ppm	$-COOCH_3$	3
2,62 ppm	$-SCH_3$	3
2,37 ppm	$-SCH_3$	3

Die ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Substanz lieferte folgendes Spektrum (Abbildung 30).

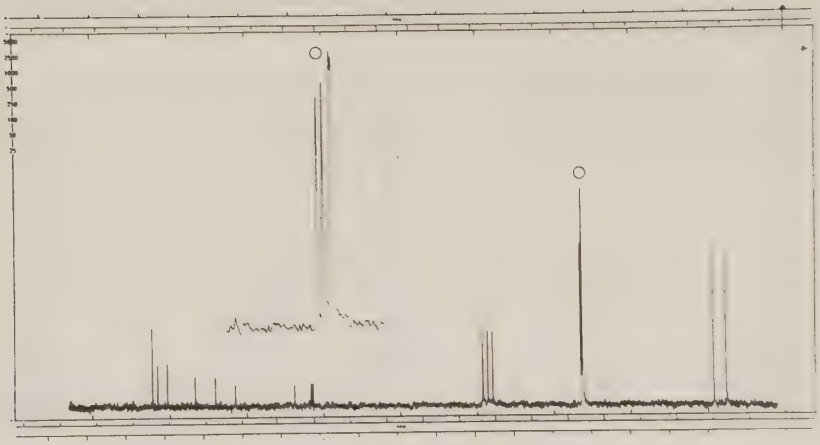


Abbildung 30

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) vom 2:1-Addukt (Acetylendicarbonsäuremethylester und TTOE) 43.

Zu dem ^{13}C-NMR-Spektrum lassen sich folgende Anmerkungen machen. Bei einem unsymmetrischen Molekül sind 16 Kohlenstoffresonanzen zu erwarten. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt jedoch nur 15 Resonanzen. Auf Grund der doppelten Höhe des Signals bei tiefstem Feld im Vergleich zu beiden benachbarten Signalen müssen hier zwei Kohlenstoffresonanzen zusammenfallen.

1,2	163,8 ppm C=O	2x	$^3J_{13CH}$ = 4,0 Hz	Quartett
3	162,4 ppm C=O		$^3J_{13CH}$ = 4,0 Hz	Quartett
4	159,9 ppm C=O		$^3J_{13CH}$ = 4,0 Hz	Quartett

Die nächsten sechs Resonanzen können olefinischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, wobei zwei Kohlenstoffe, die $-SCH_3$ Substituenten tragen, zum Quartett aufgespalten werden.

Die vier anderen Carbonylgruppen tragen jeweils Methoxycarbonylgruppen als Substituenten tragen.

5	152,7 ppm	$CH_3S-\underline{C}=$	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Quartett
6	147,5 ppm	$=\underline{C}-SCH_3$	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Quartett
7	142,4 ppm	$\underline{C}=C$	Singulett
8	127,1 ppm	$C=\underline{C}$	Singulett
9	122,8 ppm	$\underline{C}=C$	Singulett
10	122,4 ppm	$C=\underline{C}$	Singulett

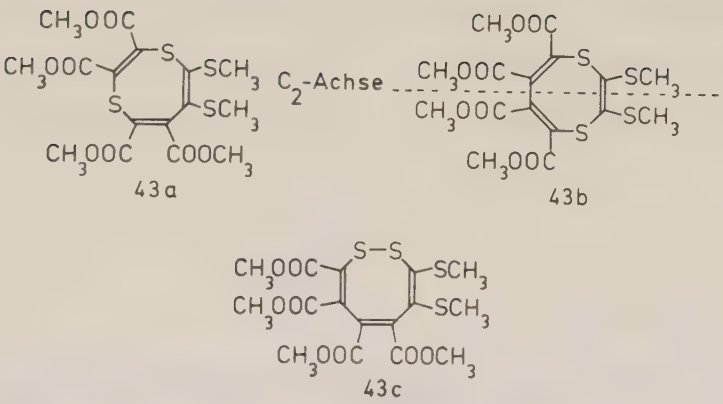
Die vier Methylgruppen an den Esterfunktionen haben folgende Resonanzlage.

11	52,81 ppm	$-OCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 148,0 Hz Quartett
12	52,67 ppm	$-OCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 148,0 Hz Quartett
13	52,46 ppm	$-OCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 148,0 Hz Quartett
14	52,43 ppm	$-OCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 148,0 Hz Quartett

Im niedrigen Feld erscheinen die beiden unterschiedlichen $-SCH_3$-Gruppierungen.

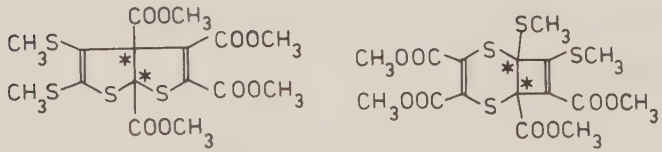
15	18,5 ppm	$-SCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 141,5 Hz Quartett
16	15,4 ppm	$-SCH_3$	$^1J_{13CH}$ = 141,5 Hz Quartett

Mit dem aufgeführten Spektrenmaterial lassen sich 2-Ring-Verbindungen mit Cyclobutenstruktur vergleichen.



43a 43b 43c

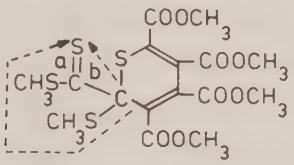
Hingegen muß man z.B. nachstehende bizyklische Verbindungen ausschließen, da die mit * gekennzeichneten Kohlenstoffe hinsichtlich ihrer Verschiebung überhaupt nicht mit dem ^{13}C-NMR-Spektrum in Einklang stehen.



Bei den 8-Ring-Verbindungen 43a und 43b handelt es sich um 1,4-Dithiocine, welche 10 π-Elektronen besitzen. Nach den Rechnungen von B.A. Hess, Jr. und L.J. Schaad kann ihnen aber kein aromatischer Charakter zugesprochen werden [88]. Verschiedene Derivate von 1,4-Dithiocinen sind inzwischen synthetisiert worden [89].

Das 1,4-Dithiocin 43b besitzt aber keine Spiegelebene,da die Molekel entgegen der flächenhaften Schreibweise nicht eben gebaut ist. Durch Veranschaulichung an einem Modell läßt sich zeigen, daß eine C_2-Achse vorliegt (im Formelbild eingezeichnet). Ein solches Isomeres läßt sich aber nicht mit dem ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum vereinbaren. An der 1,2-Dithiocin-Struktur 43c muß aber auch gezweifelt werden, da die verhältnismäßig labile Schwefel-Schwefel-Bindung nicht durch Umsetzung mit Natriumsulfit [90] unter verschiedenen Reaktions- und Lösungsmittelbedingungen gespalten werden konnte. Es erscheint daher sinnvoll, das unsymmetrische 1,4-Dithiocin 43a als das 2:1-Addukt anzusehen.

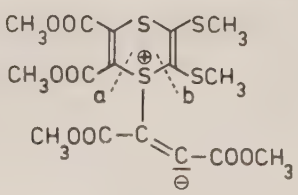
Die Bildung der 8-Ring-Verbindungen läßt sich bei formalistischer Betrachtungsweise wie folgt veranschaulichen. Die Schwefelatome des TTOE könnten eine Dimerisierung von Acetylendicarbonsäuremethylester hervorrufen unter Bildung der nachstehenden cyclischen Verbindung.



Die Dimerisierung von Acetylendicarbonsäuremethylester durch Schwefel ist bekannt [91] . So bildet sich z.B. Thiophentetracarbonsäuremethylester aus Schwefel und Acetylendicarbonsäuremethylester.

Durch eine (1.3.)Verschiebung (vgl. Pfeil a) kommt es zur Bildung des symmetrischen 1,4-Dithiocin 43b und durch die analoge (1.3.)Verschiebung (vgl. Pfeil b) zum 1,2-Dithiocin 43c. Das 1,2-Dithiocin 43c könnte auch durch Reaktion des Dimeren vom TTOE, wo die Disulfidbrücke bereits vorgebildet ist, mit Acetylendicarbonsäuremethylester entstanden sein.

Ein anderer Aspekt der Adduktbildung dürfte wahrscheinlich dem Reaktionsgeschehen besser Rechnung tragen. Danach entsteht zunächst das erwartete 1:1-Addukt, welches bei 20 °C ein weiteres Molekül Acetylendicarbonsäuremethylester addiert.

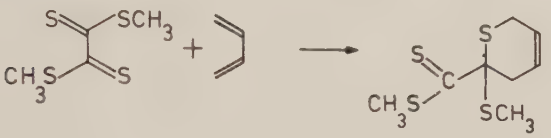


Durch den heterolytischen Bindungsbruch an der Stelle a entsteht das symmetrische 1,4-Dithiocin 43b und durch den Bindungsbruch an der Stelle b das unsymmetrische 1,4-Dithiocin 43a. Das Vorliegen eines Isomeren zeigt, daß der eine (b) dem anderen Bindungsbruch (a) bevorzugt zu sein scheint.

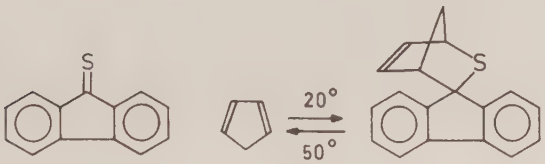
Die endgültige Klärung der Struktur läßt sich vermutlich nur durch eine Röntgenstrukturanalyse erreichen. Möglicherweise führt auch die Synthese des 2:1-Adduktes mit ^{13}C-markiertem Acetylendicarbonsäuremethylester zum Ziel, da durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Entkopplungen eine Entscheidung zugunsten einer der vorgeschlagenen Strukturen denkbar wäre.

2.4. 2 + 4 → 6 Cycloadditionen

Bei diesem Cycloadditionstyp sollte die Fähigkeit von TTOE als Dienophil geprüft werden.

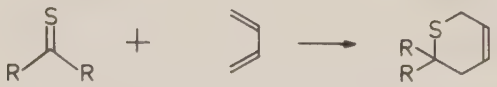


Die Eigenschaft von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen, gegenüber Dienen als Dienophil zu fungieren, ist bekannt [74]. A. Schönberg und B. König [92] konnten zeigen, daß Thiofluorenon bei Raumtemperatur mit Anthracen, Cyclopentadien und Tetrachlorortho-Chinon Diels-Alder-Addukte liefert. Bei einer Temperatur von ca. 50 °C zerfallen diese Produkte im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion in die Ausgangskomponenten.



Middleton [93] setzte Fluor- und perfluoralkylsubstituierte Thiocarbonylderivate mit Dienen um. Hierbei fand er, daß Hexafluorthioaceton schon bei -78 °C außerordentlich schnell mit

Butadien reagiert, so daß die Umsetzung in einem Lösungsmittel zur quantitativen Bestimmung des Diens genutzt werden kann. Der Endpunkt der Titration gibt sich durch die blaue Eigenfarbe des Thioketons zu erkennen.

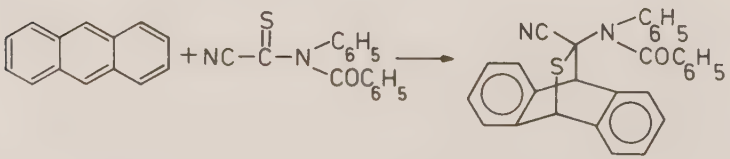


R = CF_3 C_2F_5 F

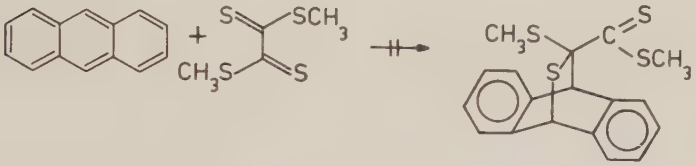
Arbeiten von Johnson [94], Folli [95], Allgeier und Winkler [96] sowie von Vyas und Hay [97] beschäftigen sich mit einer ähnlichen Problematik bezüglich der Dienophilaktivität von Schwefelverbindungen.

2.4.1. Umsetzung von TTOE mit Anthracen

K. Friedrich und M. Zamkanei [98] setzten erfolgreich Cyanthioamide als Dienophil mit dem Dien Anthracen um.

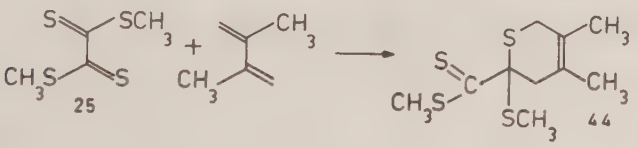


Diese Arbeiten gaben unter anderen die Anregung, den TTOE mit Anthracen reagieren zu lassen. TTOE und Anthracen wurden in Chloroform gelöst und der Ansatz sowohl in der Kälte und als auch unter gelindem Sieden des Lösungsmittels ca. 40 Stunden umgesetzt. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch kein Additionsprodukt erhalten werden.



2.4.2. Umsetzung von TTOE mit 2,3-Dimethylbutadien

Bei einem äquimolaren Umsetzungsverhältnis von TTOE zu 2,3-Dimethylbutadien kann das substituierte Thiinderivat 44 in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Reaktionsdauer in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel beträgt ca. 3 Stunden. Ein Erwärmen des Ansatzes ist hierbei nicht erforderlich.



Bei der analogen Umsetzung von DTOE mit 2,3-Dimethylbutadien wurde der Ansatz in Ether unter Rückfluß gehalten [1]. Die Struktur der Verbindung 44 wird durch das ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt.

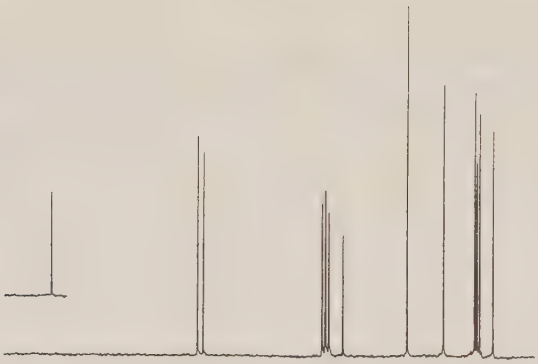
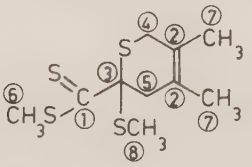


Abbildung 31

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methylthio-6-methyldithiocarbonyl-2-H-thiin (44).

Die Zuordnung der Signale kann wie folgt vorgenommen werden.

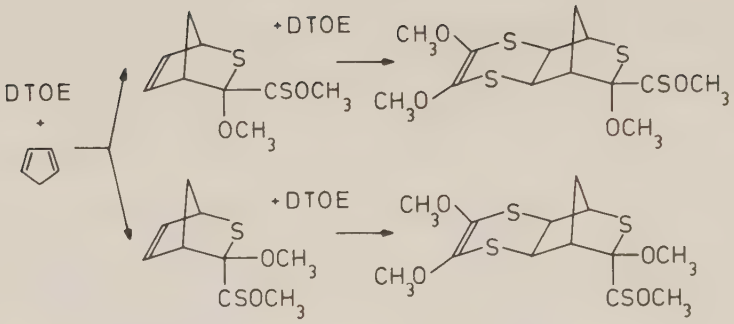


44

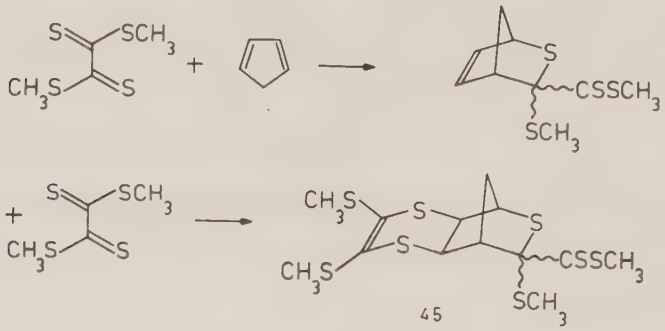
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	238,0 ppm	-	M
2	124,8 ppm	-	M
2	122,6 ppm	-	M
3	70,5 ppm	-	S
4	46,3 ppm	$^1J_{13CH}$ = 131,0 Hz	T
5	32,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 138,5 Hz	T
6	20,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,5 Hz	Q
7	20,1 ppm	$^1J_{13CH}$ = 125,5 Hz	Q
7	19,1 ppm	$^1J_{13CH}$ = 125,5 Hz	Q
8	14,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q

2.4.3. Umsetzung von TTOE mit Cyclopentadien

Bei der Umsetzung von DTOE mit Cyclopentadien in Methylenchlorid unter Erwärmen des Ansatzes am Rückfluß wurde ein 2:1-Addukt (DTOE:Cyclopentadien) gebildet, welches als Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 vorlag [1)]. Es war zu vermuten, daß im ersten Reaktionsschritt im Sinne einer 2 + 4 → 6 Cycloaddition ein Thiabicyclohepten-Derivat gebildet wird, bei der DTOE als Dienophil fungiert. Dieses Thiabicyclohepten-Derivat sollte mit der stark "winkelgespannten" Doppelbindung als Dienophil zu einer weiteren 4 + 2 → 6 Cycloaddition befähigt sein.



In Erwartung analoger Verhältnisse wurde der TTOE mit frisch destilliertem Cyclopentadien in Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Dies erfolgte bei einer Temperatur von ca. 20 °C innerhalb von ca. einer halben Stunde. Die spektroskopische Untersuchung der entsprechenden Produkte ergab, daß auch hier ein 2:1-Addukt entstanden war, aber nur ein Isomer vorlag.



45

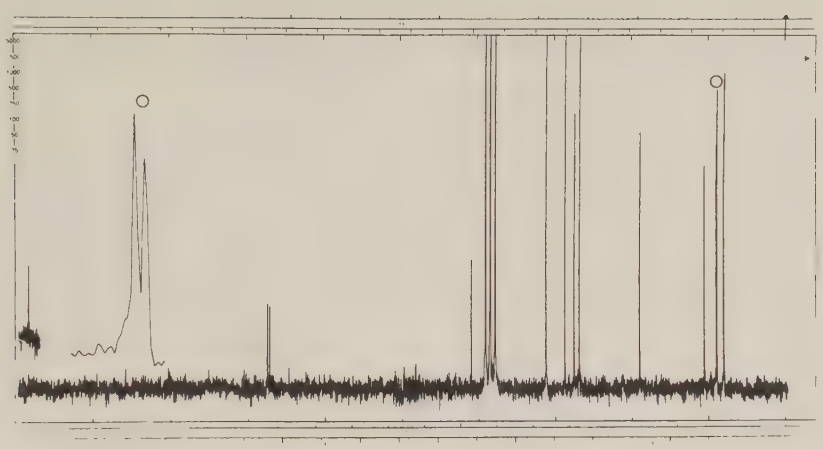
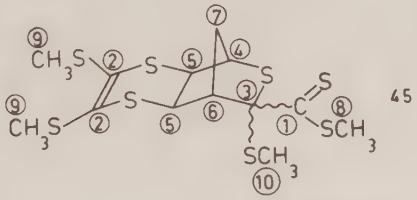


Abbildung 32

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Adduktes 45, welches bei der Umsetzung von TTOE mit Cyclopentadien im Verhältnis 2:1 entstanden ist.

Es erscheint sinnvoll, die Zuordnung der Signale folgendermaßen vorzunehmen.

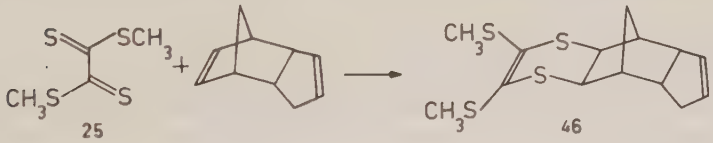


45

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	231,8 ppm	$^{3}J_{13CH}$ = 6,0 Hz	Q
2	134,9 ppm	-	M
2	134,4 ppm	-	M
3	82,0 ppm	-	S
4	62,5 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 154,0 Hz	D
5	57,6 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 150,0 Hz	D
5	55,2 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 150,0 Hz	D
6	53,9 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 158,0 Hz	D
7	38,3 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 138,0 Hz	T
8	21,5 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 142,5 Hz	Q
9	18,3 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 141,0 Hz	Q
9	18,2 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 141,0 Hz	Q
10	16,5 ppm	$^{1}J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q

Die Addition von TTOE an das intermediäre Thiabicyclohepten-Derivat liefert exo-Produkte. Das bevorzugte Auftreten von exo-Verbindungen wird bei Norbornen und dessen Derivaten auf eine sterische Additionslenkung seitens des Dienophils zurückgeführt [99]. Die sterische Hinderung durch die Methylenbrücke ist nämlich geringer als die durch eine Ethylenbrücke hervorgerufene. Im vorliegenden Fall dürfte die Situation ähnlich sein. Dies steht auch im Einklang mit den Kopplungskonstanten von 150,0 Hz an den Kohlenstoffatomen 5 (siehe auch Seite 85). Hingegen kann die Anordnung der Substituenten am Kohlenstoff 3 mit Hilfe der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht festgelegt werden.

Im weiteren wurde dann das Abfangen des primären 1:1-Adduktes (TTOE:Cyclopentadien), also des Thiabicyclohepten-Derivates, versucht. Zu diesem Zweck wurden 1,1 g (0,006 Mol) TTOE in ca. 40 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst zu 100 ml frisch destilliertem Cyclopentadien hinzugetropft. Nach der Aufarbeitung des Ansatzes zeigte sich aber, daß der TTOE ausschließlich mit dem durch Dimerisation entstandenen Dicyclopentadien im Sinne einer 4 + 2 → 6 Cycloaddition an der stark "winkelgespannten" Doppelbindung reagiert hatte.



25 46

G. Henssen [82] konnte bei der Umsetzung des DTOE unter vergleichbaren Bedingungen auch nur das analoge Additionsprodukt erhalten.

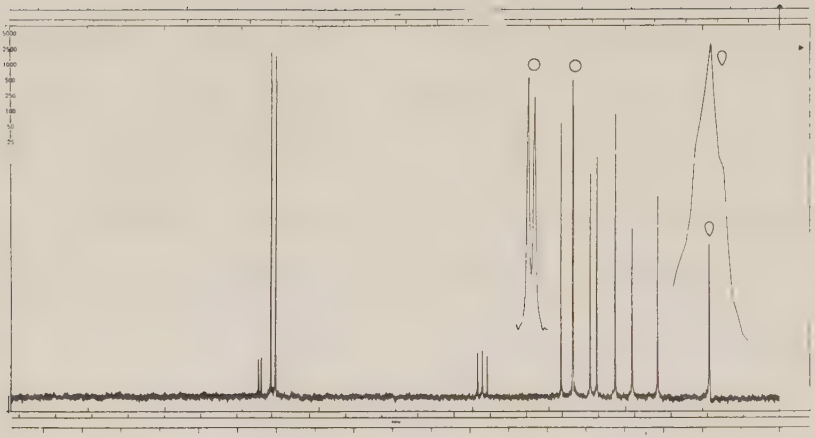
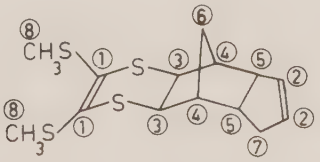


Abbildung 33

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des Additionsproduktes 46, welches bei der Umsetzung von TTOE mit Dicyclopentadien entstanden ist.

Es erscheint sinnvoll, die Zuordnung der Signale folgendermaßen vorzunehmen. Eine Unsicherheit besteht allerdings für die 6 Dubletts der Kohlenstoffe 3 bis 5.



46

Signal	Chemische Verschiebung		Kopplungskonstante	
1	135,0 ppm		-	
1	134,2 ppm		-	
2	131,8 ppm		$^1J_{13CH}$ = 160,0 Hz	D
2	130,6 ppm		$^1J_{13CH}$ = 161,5 Hz	D
3	56,5 ppm		$^1J_{13CH}$ = 151,0 Hz	D
3	53,4 ppm		$^1J_{13CH}$ = 150,0 Hz	D
4	53,3 ppm		$^1J_{13CH}$ = 147,0 Hz	D
4	48,8 ppm		$^1J_{13CH}$ = 145,0 Hz	D
5	47,2 ppm		$^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz	D
5	42,4 ppm		$^1J_{13CH}$ = 137,0 Hz	D
6	38,0 ppm		$^1J_{13CH}$ = 134,5 Hz	T
7	31,4 ppm		$^1J_{13CH}$ = 128,5 Hz	T
8	18,0 ppm	2x	$^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz	Q

Die Addition von TTOE an Dicyclopentadien liefert aus den schon erläuterten Gründen exo-Produkte, was auch im Einklang mit den Kopplungskonstanten an den Kohlenstoffen 3 von ca. 150 Hz steht. Die Dimerisierung von Cyclopentadien ergibt das Endo-Addukt [73].

In einem zweiten Versuch zur Synthese des 1:1-Adduktes wurden 50 ml frisch destilliertes Cyclopentadien in ca. 300 ml auf -60 °C abgekühltem Dichlormethan gelöst. Nach Zutropfen der TTOE-Lösung (in CH_2Cl_2) über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde wurde der Ansatz ca. 12 Stunden bei ca. -60 °C gerührt. Nach Erhöhen der Temperatur auf 0 °C innerhalb von 5 Stunden wurde

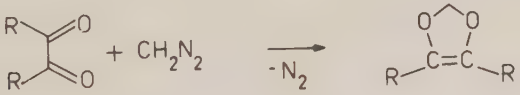
aufgearbeitet. Die Dimerisierung von Cyclopentadien konnte auf diese Weise zwar erfolgreich vermieden werden, doch das gewünschte 1:1-Addukt konnte nicht erhalten werden. Stattdessen ließ sich das schon früher diskutierte 2:1-Addukt 45 an monomeres Cyclopentadien isolieren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes lieferte Hinweise für das Vorhandensein des zweiten Isomeren, doch gelang eine Isolierung nicht. Die ^{1}H-NMR-Spektren deuten daraufhin, daß das primär erhaltene Gemisch auf der Kieselgelsäule zu dem thermodynamisch stabileren Isomeren umlagert. G. Henssen [82] hatte unter den gleichen Bedingungen mit dem DTOE das gewünschte 1:1-Addukt an Cyclopentadien in Form eines Isomerengemisches erhalten. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Dienaktivität von TTOE gegenüber stark "winkelgespannten" Doppelbindungen, welche durch Bildung des 1:1-Adduktes entstehen, sehr ausgeprägt ist zumal monomeres Cyclopentadien bei dem oben geschilderten Versuch im großen Überschuß vorhanden war.

2.5. 4 + 1 → 5 Cycloadditionen

Heterocyclische Fünfringsysteme können durch Cycloadditionen im Sinne einer 4 + 1 → 5 Umsetzung synthetisiert werden, wie einem Sammelreferat [74] entnommen werden kann.

1,2-Diketone oder ortho-Chinone liefern mit Schwefeldioxid ein Cycloaddukt.

Diese 1,4-Dioxabutadiene reagieren auch mit Carbenen zu ungesättigten, zyklischen Acetalen [100].



Eine Umsetzung von TTOE mit Schwefeldioxid in Chloroform lieferte entsprechend den oben aufgeführten Reaktionsschemata kein Cycloadditionsprodukt.

2.5.1. Umsetzung von TTOE mit Butylisonitril

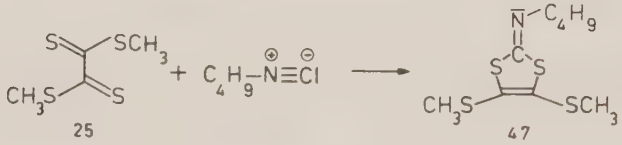
Carbene verhalten sich bei Cycloadditionsreaktionen gegenüber Dienen als Dienophile (4 + 1 → 5) und gegenüber nicht konjugierten Doppelbindungen als Enophil (2 + 1 → 3). Isonitrile lassen sich als stabilisierte, nucleophile Carbene auffassen.

Man spricht auch von 1,1-Dipolen, bei denen der Stickstoff als Elektronendonator und der Kohlenstoff als Elektronenakzep-

tor fungiert. R. Neidlein [101] setzte erfolgreich Isonitrile mit Acyl-isocyanaten im Sinne einer 4 + 1 → 5 Cycloaddition um (siehe auch Seite 62).

Im vorliegenden Fall wurde Butylisonitril als Dienophil gewählt. Das Reagenz wurde aus Butyljodid mit Hilfe von Silbercyanid synthetisiert [102].

Die Umsetzung äquimolarer Mengen TTOE und Butylisonitril erfolgt bei einer Temperatur von 20 °C in einem unpolaren Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaktionsdauer beträgt ca. 3-4 Stunden. Die Reinigung des Additionsproduktes 47 gelingt mit Hilfe der Säulenchromatographie über Kieselgel.



25 47

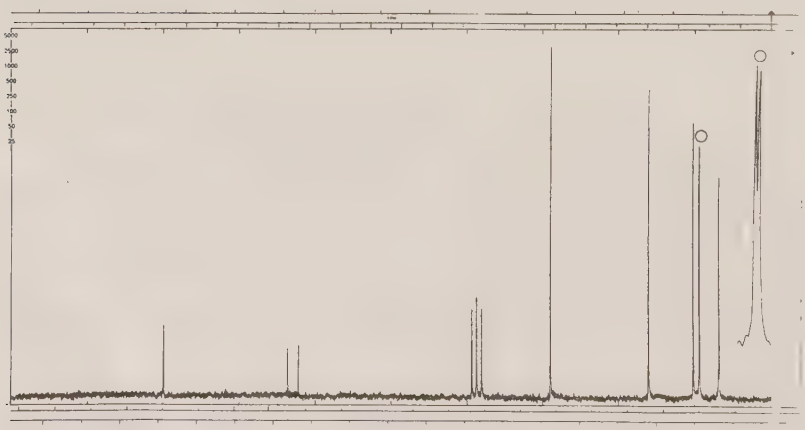
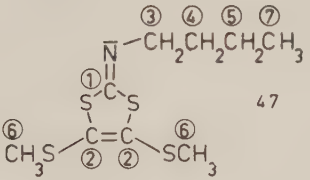


Abbildung 34
Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 2-Butylimino-4,5-dimethylthio-1,3-dithiol (47).

Die Zuordnung der ^{13}C-Resonanzen kann wie folgt vorgenommen werden.



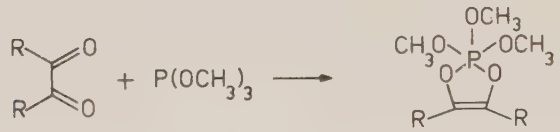
47

Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante
1	158,9 ppm	$^3J_{13CH}$ = 9,0 Hz T
2	126,5 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Q
2	123,7 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz Q
3	57,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 133,0 Hz T
4	31,9 ppm	$^1J_{13CH}$ = 128,0 Hz T
5	20,3 ppm	$^1J_{13CH}$ = 127,0 Hz T
6	18,73ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz Q
6	18,64ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz Q
7	13,6 ppm	$^1J_{13CH}$ = 125,5 Hz Q

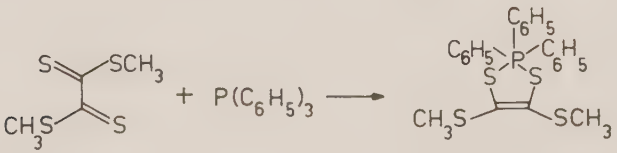
Dem ^{13}C-NMR- und dem ^1H-NMR-Spektrum (vgl. experim. Teil) ist eindeutig zu entnehmen, daß durch den Butylimino-Substituenten die Symmetrie des Moleküls aufgehoben ist (vgl. z.B. ^{13}C-NMR-Spektrum des Isotrithions). Im IR-Spektrum erscheint eine Bande für die =C=N̄-Gruppierung bei 1585 cm^{-1}, eine dazugehörige Oberschwingung bei 3170 cm^{-1} (doppelte Wellenzahl).

2.5.2. Umsetzung von TTOE mit Triphenylphosphin

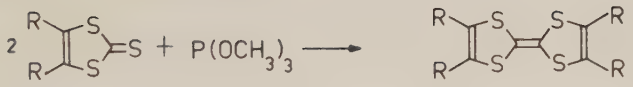
Die Umsetzung von trivalenten Phosphorverbindungen mit 1,2-Dicarbonylen führt zu 1,3,2-Dioxaphospholen. Birum und Dever [103] sowie Kukhtin haben diese Reaktion erstmalig durchgeführt. Ramirez [104] und die erstgenannten Autoren konnten eindeutig zeigen, daß in diesen Verbindungen der Phosphor tatsächlich in pentakovalenter Bindung vorliegt.



Durch Reaktion von TTOE mit Triphenylphosphin sollte daher die Synthese von 1,3,2-Dithiaphospholen ermöglicht werden, was einer 4 + 1 → 5 Cycloaddition entspricht.

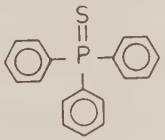


Als Konkurrenzreaktion war jedoch die Desulfurierung des TTOE zu befürchten, wie sie von Corey [105] an cyclischen Trithiocarbonaten beobachtet und auch von Mizuno, Cava und Garito [56] zur Synthese von entsprechend substituierten Tetrathioethylenen genutzt worden war.



Th. Kissel hatte bei der Reaktion von DTOE mit Triphenylphosphit und Triphenylphosphin keine Desulfurierungsreaktion festgestellt, sondern das Produkt der Schönberg-Umlagerung [106] isoliert. Hierbei entsteht aus DTOE Dithioloxalsäuredimethylester.

Wurde unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß zu einer Lösung von TTOE in Dichlormethan die äquimolare Menge Triphenylphosphin rasch hinzugetropft und der Ansatz noch ca. 2 Stunden gerührt, so zeigte die NMR-spektroskopische Untersuchung, daß die Reaktion verhältnismäßig uneinheitlich verläuft. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes ließ sich mit Hilfe von Petrolether entstandenes Triphenylphosphinsulfid [107] abtrennen.



Diese Tatsache bestätigte die Befürchtung, daß es zu Desulfurierungsreaktionen des TTOE und nicht zur Bildung von 1,3,2-Dithiaphospholen kommt.

Wurde hingegen die Lösung von TTOE langsam zur Lösung von Triphenylphosphin hinzugetropft (im Molverhältnis TTOE:Triphenylphosphin = 1:2), so verlief die Reaktion einheitlich. Nach Schwefelung von noch nicht umgesetzten Triphenylphosphin mit sublimiertem Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Abtrennung von Triphenylphosphinsulfid mit Petrolether und Reinigen des Ansatzes über eine Kieselgelsäule mit Petrolether als Elutionsmittel, konnte ein sauberes Produkt gewonnen werden, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum Abbildung 35 zeigt.

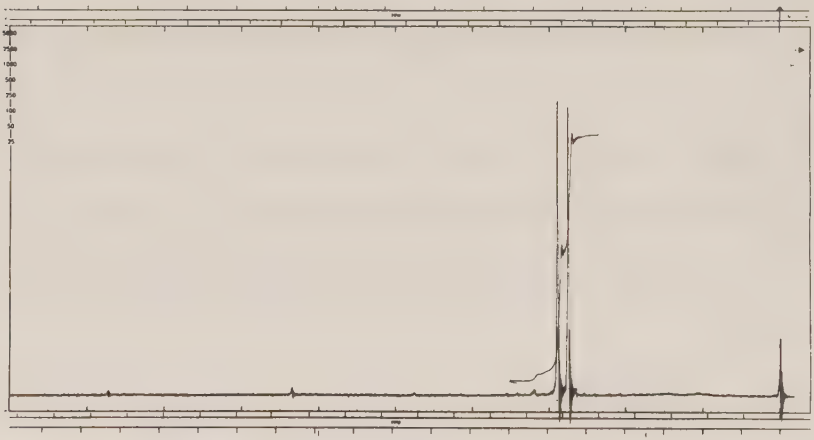


Abbildung 35

^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes 48 von TTOE und Triphenylphosphin.

Die ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchung der angefallenen gelben Kristalle ergab, daß bei der Umsetzung 4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol (48) entstanden sein muß.

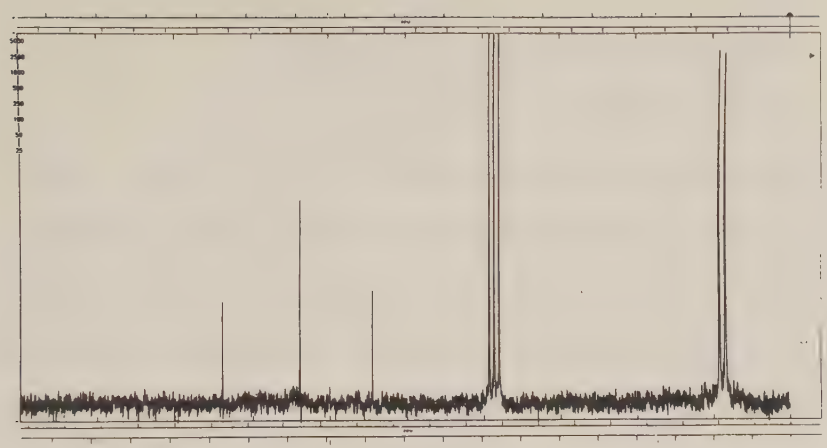
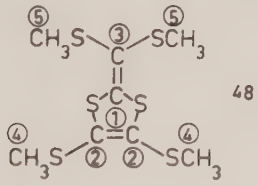


Abbildung 36

Entkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von 4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol (48).

Die Zuordnung der Signale kann wie folgt getroffen werden.



48

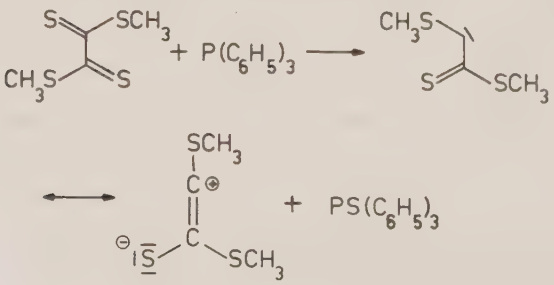
Signal	Chemische Verschiebung	Kopplungskonstante	
1	147,2 ppm	-	S
2	127,2 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz	Q
3	108,5 ppm	$^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz	Sp
4	18,5 ppm	$^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz	Q
5	17,0 ppm	$^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz	Q

Eine sichere Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Methylgruppen 4 und 5 ist nicht möglich.

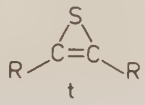
Massenspektrum und Analyse der Substanz stehen mit der beschriebenen Struktur in voller Übereinstimmung. Im IR-Spektrum können zwei schwache Banden bei 1490 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} den Doppelbindungsschwingungen zugeordnet werden. Im Raman-Spektrum sind diese Banden recht stark. Es erscheint sinnvoll die intensivere Bande bei 1490 cm^{-1} der cyclischen Doppelbindung und die Absorption bei 1530 cm^{-1} der semicyclischen Doppelbindung zuzuordnen. Auffallend ist die niedrige Wellenlänge der Doppelbindungsschwingungen, welche sonst in einem Bereich von 1680 - 1620 cm^{-1} liegen. Ein Vergleich mit dem Spektrum von Tetrachlorethylen zeigt, daß allerdings auch hier die Schwingung bei der relativ niedrigen Wellenzahl von 1577 cm^{-1} beobachtet wird.

Die überraschende Bildung von 4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol läßt sich wahrscheinlich wie folgt erklären.

Unter der Einwirkung von Triphenylphosphin wird der TTOE desulfuriert und es entsteht ein Carben.

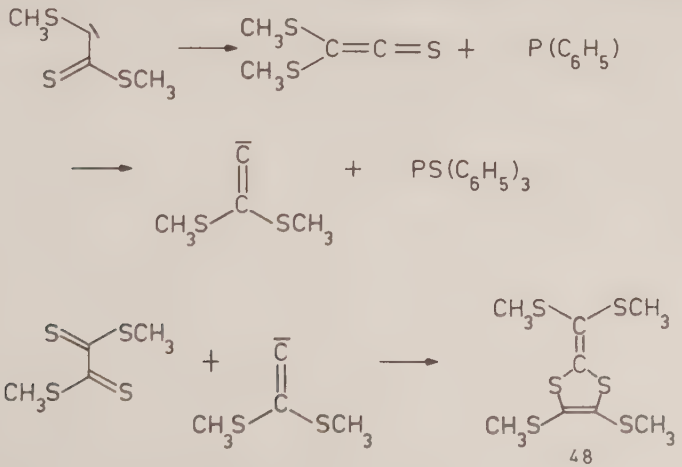


Wie Dewar und Ramsden [108] an einfacheren Beispielen durch quantenmechanische Rechnungen zeigen konnten, handelt es sich bei diesen Carbenen um instabile Verbindungen, welche ohne Aktivierung in die entsprechenden Heterocumulene also in ein Thioketen zerfallen. Der Energieinhalt der genannten Carbene dürfte in vergleichbarer Größenordnung liegen wie der entsprechenden Thiirene t, welche als Intermediate [109] nachgewiesen und in Form der Thiirenium-Salze [110] in wenigen Fällen gar als beständige Substanzen [111] isoliert wurden.



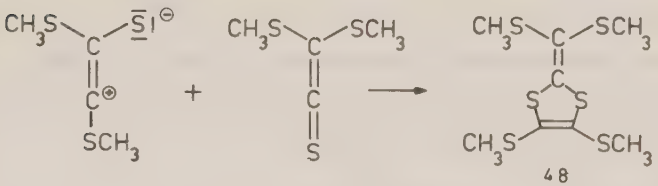
t

Thioketene sind von Ausnahmen abgesehen recht instabile Verbindungen, welche sich durch Polymerisation stabilisieren [112]. Das hier gebildete Thioketen könnte durch Triphenylphosphin weiter entschwefelt werden unter Bildung eines neuen Carbens.



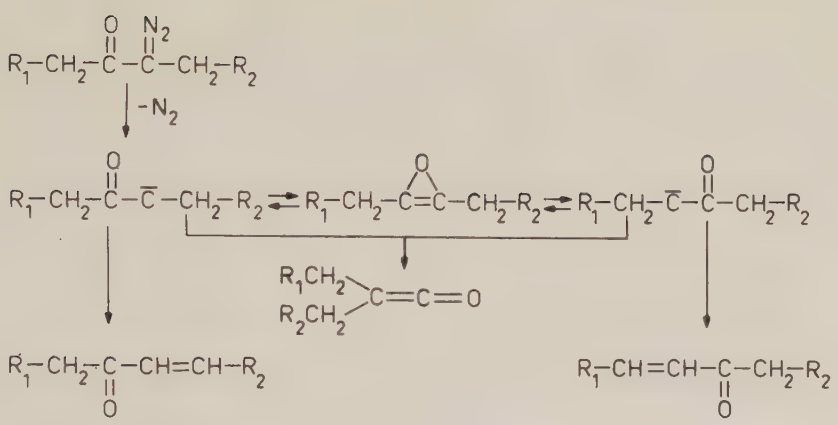
Dieses reagiert mit TTOE im Sinne einer 4 + 1 → 5 Cycloaddition zu 4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol.

Als weitere Bildungsmöglichkeit könnte die Umsetzung des ersten Carbens mit gebildetem Thioketen im Sinne einer 3 + 2 → 5 Cycloaddition gesehen werden (vgl. Literatur [2]).



48

Eine analoge Problematik liegt bei der Stickstoff-Elimination aus α-Diazocarbonylverbindungen vor. U. Thimm, K.P. Zeller und H. Meyer [113] konnten zeigen, daß die entstehenden α-Oxocarbene in bestimmten Fällen durch Sauerstoffwanderung über die Stufe der Oxirene, welche als antiaromatische 4 π-Elektronensysteme ähnliche Energieinhalte besitzen [114], in die isomeren α-Oxocarbene übergehen können. Darin eingeschlossen ist die entartete Umlagerung über symmetrische Oxirene $R_1 = R_2$.



Als wichtigste intramolekulare Stabilisierungsreaktionen treten 1,2-H-Verschiebungen und Wolff-Umlagerungen auf. Letztere sind mit der Thioketen-Bildung vergleichbar.

Es ist sicher lohnenswert, diesen Aspekt der Arbeit weiter zu verfolgen, insbesondere im Hinblick auf das mögliche Abfangen des Thiocarben mit Nucleophilen und die 4 + 1 → 5 Cycloadditionsversuche des TTOE mit Triphenylarsin und Triphenylstibin.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden zahlreiche Synthesemöglichkeiten für 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) bzw. -2-on (18) überprüft. Dies geschah vor allem mit dem Ziel, Reaktionsbedingungen zu finden, welche mit relativ geringem Aufwand größere Mengen an Vorstufen für den TTOE mit guten Ausbeuten liefern. Hierbei erweist sich die Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium in Dimethylformamid und anschließender Alkylierung unter den beschriebenen Verhältnissen als zufriedenstellend. Die Darstellung der "cyclischen" Isotrithione 19 und 21 gelingt ebenfalls mit diesem Verfahren. Als weiterer Syntheseweg von 15 bzw. 18 ergibt sich die Cyclisierung von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dialkyldithiocarbaminaten mit Hilfe von Brom. Nachteil dieses Ringschlußverfahrens ist eine Mehrstufensynthese, doch scheint es für die Darstellung spezieller Verbindungen, die kurz diskutiert werden, von Vorteil zu sein. Die Entschwefelung von 15 zu 18 mit Hg(II) acetat wird optimiert, nachdem andere Methoden überwiegend negativ verlaufen waren. 19 und 21 können unter vergleichbaren Bedingungen auch mit Hg(II)acetat entschwefelt werden.

Die Darstellung von TTOE gelingt aus 18 durch Photolyse. Eine Synthese auf konventionellem Wege, z.B. durch basenkatalysierte Fragmentierung des Bunte-Salzes h oder Zerfall des Orthothioesters l führte nicht zum Ziel. Entgegen früheren Annahmen liegt der TTOE in Lösung mit seinem Dimeren im Gleichgewicht. Letzteres ist vom Lösungsmittel, von der Konzentration und der Temperatur abhängig.

"Cyclische" Tetrathioester können aus den Verbindungen 23 und 24 nicht photolytisch hergestellt werden; dabei erfolgt Fragmentierung. Im zweiten Teil der Arbeit wird das Reaktionsverhalten des TTOE überprüft. Bei den 4 + 2 → 6 Cycloadditionen reagiert der TTOE mit einer breiten Palette von Alkenen und Alkinen. Gegenüber konjugierten Doppelbindungen im 2,3-Dimethylbutadien und Cyclopentadien verhält er sich als Dienophil.

Im Sinne einer 4 + 1 → 5 Cycloaddition reagiert der TTOE mit Butylisonitril aber nicht mit Triphenylphosphin. Letzterer desulfuriert den TTOE und es bildet sich 4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol (48).

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die Infrarot-Spektren (IR) wurden mit dem Gerät PE 257 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Die Meßwerte sind in der allgemeinen üblichen Maßeinheit cm^{-1} (Wellenzahl) angegeben. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden für Festsubstanzen KBr-Preßlinge und für Flüssigkeiten Filme vermessen. Ein Raman-Spektrum wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg aufgenommen.

Für die ^{1}H-NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer T 60 und A 60 A der Fa. Varian. Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten CFT 20 und XL 100 der Fa. Varian und FX 100 der Fa. Jeol registriert. Die in ppm angegebenen Werte beziehen sich auf die δ-Skala gegen TMS als Standard. Die verwendeten Lösungsmittel sind im einzelnen vermerkt. Folgende Abkürzungen werden benutzt: S = Singulett, D = Duplett, T = Triplett, Q = Quartett, Qi = Quintett, Sx = Sextett, Sp = Septett, M = Multiplett, Mb = breites Multiplett.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen (MS) erfolgten mit dem Gerät Varian MAT 111.

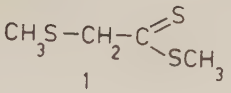
Zur Messung der Elektronenspektren stand das Gerät Beckmann Acta M VI zur Verfügung.

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Linströmgerät bestimmt.

Die Bestimmung der Elementaranalysen erfolgte mit den Geräten 185-CHN-Analyser der Fa. Hewlett-Packard und CH-Gerät nach Dr. F. Salzer, CWH, der Fa. Labormatic/Wösthoff. Einige Schwefel-Bestimmungen wurden von der Fa. Beetz in Kronach durchgeführt.

Wie schon im theoretischen Teil näher erläutert wurde, war die Substanzklasse der 4 + 2 → 6 Cycloadditionsprodukte des TTOE schwierig zu reinigen. Mit Hilfe von Aluminiumoxid bzw. Kieselgelsäulen blieb die Reinigung unbefriedigend. Hingegen gelang sie in vielen Fällen durch Filtrieren über gepulverte Kohle. Hierbei tritt jedoch größerer Substanzverlust ein. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich daher in vielen Fällen auf die Rohprodukte, welche nach der Umsetzung und Entfernung des Lösungsmittels erhalten wurden und noch keinem Reinigungsschritt unterzogen worden waren.

Methylthio-dithioessigsäuremethylester (1)



40,0 g (0,45 Mol) Methylthioacetonitril werden in 150 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Man fügt 25,0 g (0,51 Mol) einkondensiertes Methylmercaptan hinzu, leitet bei 0 - 5 °C 6 Stunden lang trockenes HCl ein, läßt über Nacht stehen und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Das Methylthiothioimidoessigsäuremethylester-hydrochlorid kristallisiert aus und wird mit Ether gewaschen. Man sättigt 300 ml Pyridin bei 0 °C mit Schwefelwasserstoff, fügt das Salz hinzu und leitet unter Rühren und weiterer Kühlung 6 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Anschließend setzt man 150 ml Eiswasser zu und schüttelt den Ansatz in eine Mischung von 450 ml konz. HCl, 100 ml H_2O und 450 g Eis. Man extrahiert, trocknet die Etherphase über Natriumsulfat und destilliert. Man erhält eine gelb-rötliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 60,0 g = 85 % d.Th.

$Kp_{0.05}$: 74 °C

MG : 152,3 ($C_4H_8S_3$)

Analyse:

Berechnet: 31,55 % C 5,29 % H 63,16 % S

Gefunden : 31,49 % C 5,22 % H 62,36 % S

^{1}H-NMR (CCl_4)

3,90 ppm (S: $-CH_2-$)

2,20 ppm (S: $-S-CH_3$)

2,63 ppm (S: $-SSCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

233,6 ppm (M: C=S)

51,5 ppm (T: $-CH_2-$ $^1J_{13CH}$ = 143,0 Hz)

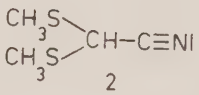
20,3 ppm (Q: $-SSCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz)

16,2 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 139,5 Hz)

IR: 2900, 1410, 1230, 1130, 1010, 945, 815.

MS: 152 m/e (Molekülpeak)

Dimethylthioacetonitril (2)



2

50,0 g (0,41 Mol) Chlor-methylthioacetonitril [31] werden unter Stickstoffatmosphäre zu siedendem Benzol, in dem 29,0 g (0,41 Mol) Natriummethylsulfid suspendiert sind, schnell hin-

zugetropft. Die Herstellung von Natriummethylsulfid erfolgt durch Zugabe von Methylmercaptan zu metallischem Natrium, welches sich in wasserfreiem Tetrahydrofuran befindet und Rühren des Ansatzes über einen Zeitraum von ca. 48 Stunden. Durch die Zugabe von Chlor-methylthioacetonitril färbte sich der Ansatz tief dunkelbraun. Nach Abnutschen des Salzes und Entfernen des Benzols wird der Rückstand in Ether gelöst, mit Wasser geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation erhält man eine klare Flüssigkeit.

Ausbeute: 30,0 g = 55 % d.Th.

$Kp_{0.05}$: 55 °C

MG : 133,2 ($C_4H_7NS_2$)

Analyse:

Berechnet:	36,06 % C	5,29 % H	48,13 % S
Gefunden :	36,10 % C	5,09 % H	47,63 % S

^{1}H-NMR (CCl_4)

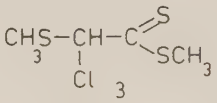
4,59 ppm (S: $-CH=S_2$)

2,30 ppm (S: $-SCH_3$)

IR: 2910, 2220, 1420, 960, 760.

MS: 133 m/e (Molekülpeak)

Chlor-methylthio-dithioessigsäuremethylester (3)



2,5 g (0,016 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester werden in ca. 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei einer Temperatur von ca. - 20 °C die Lösung von 1,8 g (0,016 Mol) tertiäres Butylhypochlorit in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde hinzugetropft. Die stark verdünnte Lösung dieses chlorierten Dithioesters kann bei Temperaturen von -5 bis 0 °C 2-3 Tage aufbewahrt werden.

MG: 186,7

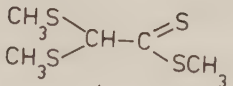
^{1}H-NMR (CCl_4)

6,00 ppm (S: -CHCl-)

2,63 ppm (S: $-CSSCH_3$)

2,28 ppm (S: $-SCH_3$)

Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester (4)



4

Weg a)

30,0 g (0,22 Mol) Dimethylthioacetonitril werden in 150 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Man fügt 12,2 g (0,25 Mol) einkondensiertes Methylmercaptan hinzu und leitet bei ca. 0 - 5 °C 6 Stunden lang trockenes HCl ein. Man läßt über Nacht stehen und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Das Dimethylthio-thioimidoessigsäuremethylester-hydrochlorid wird dann durch Zugabe von Benzol und Ether ausgefällt und mehrmals mit Ether gewaschen. Man sättigt 300 ml Pyridin bei 0 °C mit Schwefelwasserstoff, fügt das Salz hinzu und leitet unter Rühren und weiterer Kühlung 6 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Anschließend setzt man 150 ml Eiswasser hinzu und schüttet den Ansatz in eine Mischung von 450 ml konz. HCl, 100 ml H_2O und 450 g Eis. Man extrahiert, trocknet die Etherphase über Natriumsulfat und trennt den gleichzeitig entstehenden Methylthio-dithioessigsäuremethylester durch Destillation ab. Man erhält eine gelb-rötliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 18,0 g = 40 % d.Th.

Weg b)

2,5 g (0,016 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester werden in ca. 150 ml n-Hexan gelöst und bei einer Temperatur von ca. -60 °C die Lösung von 1,8 g (0,016 Mol) tertiäres Butylhypochlorit in 50 ml n-Hexan über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde hinzugetropft. Es erfolgt die Zugabe eines Überschusses von 5,0 g (0,1 Mol) Methylmercaptan und Rühren dieses Ansatzes - anfangs unter Eisbadkühlung dann bei Raumtemperatur - für ca. 15 Stunden. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert. Der hierbei gebildete Anteil von Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester an dem Dithioestergemisch beträgt ca. 70 %.

Ausbeute: 0,7 g = 20 % d.Th.

$Kp_{0.05}$: 118 °C

MG : 198,4 ($C_5H_{10}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	30,27 % C	5,08 % H	64,65 % S
Gefunden :	30,26 % C	5,16 % H	64,52 % S

^{1}H-NMR (CCl_4)

4,98 ppm (S: $-CH=S_2$)

2,20 ppm (S: $-SCH_3$)

2,63 ppm (S: $-SSCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

231,9 ppm (M: C=S)

67,1 ppm (D: -CH= $^1J_{13CH}$ = 154,5 Hz)

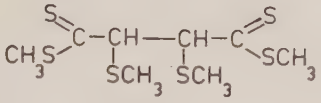
19,9 ppm (Q: $-SSCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz)

15,1 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 139,0 Hz)

IR: 2970, 2900, 1420, 1310, 1240, 1150, 1110, 1020, 940, 760.

MS: 198 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dimethylthio-tetrathiobernsteinsäuremethylester (5a + 5b)



5a+5b

Zu der Suspension von 1,85 g (0,016 Mol) Kalium-tert.-butylat in ca. 75 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 2,5 g (0,016 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester - in ca. 20 ml Tetrahydrofuran gelöst - rasch hinzugetropft. Hierbei fällt nach geraumer Zeit das Anion des Dithioesters als Salz aus. Dieser Ansatz wird auf Temperaturen von ca. -30 °C abgekühlt, ein Überschuß von 4,1 g Jod - in Tetrahydrofuran gelöst - schnell hinzugetropft und dann in eine Natriumthiosulfat-lösung (8,2 g $Na_2S_2O_3$) gegossen, um den Jod-Überschuß

zu entfernen. Die organischen Produkte werden mit Chloroform extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels läßt sich der in Ether unlösliche Ester (5a) abtrennen. Der Ester (5a) läßt sich durch Lösen in Chloroform und Zusatz eines Überschusses an Petrolether umkristallisieren.

Ausbeute: 1,0 g = 40 % d.Th.

Fp. : 132 °C

MG : 302,6 ($C_8H_{14}S_6$)

Analyse:

Berechnet:	31,76 % C	4,66 % H	63,58 % S
Gefunden :	31,75 % C	4,59 % H	63,54 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

4,70 ppm (S: -CH=)

2,80 ppm (S: $-SSCH_3$)

2,20 ppm (S: $-SCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

232,2 ppm (M: C=S)

63,2 ppm (D: -CH= $^1J_{13CH}$ = 146,0 Hz)

19,8 ppm (Q: $-SSCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 142,0 Hz)

17,1 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz)

IR: 2900, 1420, 1320, 1265, 1125, 960.

MS: 302 m/e (Molekülpeak)

Ester (5b)

Der Ester ist mit den gleichzeitig entstehenden Verunreinigungsprodukten in Ether löslich. Die Reinigung des Esters gelang bisher nicht.

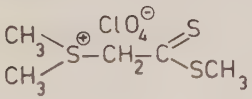
^{1}H-NMR

4,99 ppm (S: -CH=)

2,73 ppm (S: $-SSCH_3$)

2,25 ppm (S: $-SCH_3$)

Dimethyl-(methyldithiocarboxy-methyl)-sulfonium-perchlorat (6)



6

2,5 g (0,016 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester werden in ca. 50 ml Nitromethan gelöst und bei Eisbadkühlung 1,9 g (0,016 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester - in ca. 10 ml Nitromethan gelöst - hinzugetropft. Nach ca. 3 Stunden wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Methanol gelöst. Hierzu wird eine methanolische Lösung von 1,95 g Natriumperchlorat · H_2O (0,016 Mol) hinzugetropft und die Ausfällung des Sulfonium-perchlorates durch Zusatz von Ether vervollständigt. Das gleichzeitig ausfallende Natriumfluorsulfonat kann durch Waschen mit 30 ml Acetonitril abgetrennt werden.

Die Reinigung des Sulfonium-perchlorates erfolgt durch zweimaliges Lösen in Methanol und Ausfällen mit Ether.

Ausbeute: 1,0 g = 23 % d.Th.

Fp. : 60 °C

MG : 266,8 ($C_5H_{11}S_3^+$ ClO_4^-)

Analyse:

Berechnet:	22,51 % C	4,16 % H	36,06 % S
Gefunden :	22,63 % C	4,13 % H	35,93 % S

^{1}H-NMR (CD_3CN)

4,95 ppm (S: $-CH_2-\overset{+}{S}-$)

3,00 ppm (S: $-CH_3-\overset{+}{S}-CH_3$)

2,80 ppm (S: $-SSCH_3$)

^{13}C-NMR (CD_3CN)

223,2 ppm (M: C=S)

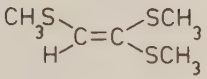
60,2 ppm (T: $-CH_2-$ $^1J_{13CH}$ = 147,5 Hz)

26,1 ppm (Q: $(CH_3)_2$=S- $^1J_{13CH}$ = 146,0 Hz)

21,5 ppm (Q: $-SSCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 143,0 Hz)

IR: 3020, 2920, 2950, 2900, 2880, 2830, 1410, 1080, 1010, 975, 750.

Trimethylthioethylen (7)



7

2,5 g (0,016 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester und 2,2 g (0,016 Mol) Hünigsche Base werden in ca. 50 ml Nitromethan gelöst und bei Raumtemperatur 1,9 g (0,016 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester hinzugetropft. Nach ca. 3stündigem Rühren des Ansatzes wird das Lösungsmittel entfernt. Die Abtrennung von N-Äthyl-diisopropylammonium-fluorsulfonat erfolgt durch Lösen von Trimethylthioäthylen in Ether. Nach Entfernung des Ethers wird destilliert.

Ausbeute: 2,2 g = 80 % d.Th.

$Kp_{0.05}$: 80 °C (keine Angabe des Kp-Wertes in der Literatur)

MG : 166,3 ($C_5H_{10}S_3$)

^1H-NMR ($CDCl_3$)

6,45 ppm (S: olefinisches Proton)

2,25 ppm; 2,30 ppm; 2,35 ppm (S: SCH_3-Protonen)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

133,7 ppm (D: HC= $^1J_{13CH}$ = 173,5 Hz)

126,6 ppm (M: =C)

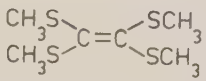
17,5 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 139,5 Hz)

17,1 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 139,5 Hz)

16,0 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz)

IR: 2980, 2910, 1520, 1425, 1310, 1230, 965, 890, 805.
MS: 166 m/e (Molekülpeak)

Tetramethylthioethylen (8)



8

Zu der Lösung von 1,0 g (0,005 Mol) Dimethylthio-dithioessigsäuremethylester und 0,5 g (0,005 Mol) Triethylamin in ca. 20 ml Nitromethan werden langsam 0,6 g (0,005 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester in ca. 10 ml Nitromethan hinzugetropft. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit Wasser zur Entfernung von Triethylammoniumfluorsulfonat geschüttelt und über eine Kieselgelsäule (Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh, ASTM) zwecks Reinigung chromatographiert. Als Elutionsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff gebraucht.

Ausbeute: 0,9 g = 85 % d.Th.
Fp. : 60 °C (Literatur [83] Fp.: 61,5 °C)
MG : 212,4 ($C_6H_{12}S_4$)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)
2,40 ppm (S: $-SCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

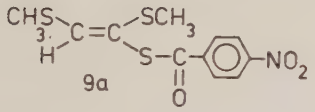
137,4 ppm (Sp: C=C $^3J_{13CH}$ = 4,5 Hz)

18,1 ppm (Q: $-SCH_3$ 4x $^1J_{13CH}$ = 140,0 Hz)

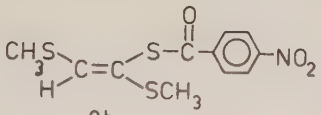
IR: 2910, 1420, 1310, 960, 840, 730, 675.

MS: 212 m/e (Molekülpeak)

cis/trans (1,2-Dimethylthio-vinyl)-4-nitrobenzoesäure-S-ester (9a + 9b)



9a



9b

4,5 g (0,03 Mol) Methylthio-dithioessigsäuremethylester und 3,0 g (0,03 Mol) Triethylamin werden in ca. 25 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei Temperaturen von -5 bis 0 °C unter Stickstoffatmosphäre die benzolische Lösung von 6,6 g (0,03 Mol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester hinzugetropft. Beim Rühren dieser Mischung innerhalb einer halben Stunde bilden sich zwei Phasen aus. In der benzolischen Phase befindet sich das Silylierungsprodukt. Nach Trennung der Phasen wird das Benzol im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Das Destillat besteht wiederum aus zwei Phasen, wobei die obere das Silylierungsprodukt darstellt, während die untere noch nicht abgetrenntes Triethyl-

ammoniumtrifluormethansulfonat enthält. Man gewinnt ca. 5 g Silylierungsprodukt, was einer Ausbeute von ca. 76 % entspricht. Das Silylierungsprodukt wird dann in Ether gelöst und bei Eisbadkühlung die etherische Lösung von 4,2 g (0,022 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid hinzugetropft. Nach ca. 3stündigem Rühren des Ansatzes wird die Etherphase mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält eine rot-braune Festsubstanz.

Ausbeute: 6,2 g = 92,5 % d.Th.

Fp. : 80 °C

MG : 301,4 ($C_{11}H_{11}NO_3S_3$)

Analyse:

Berechnet:	43,84 % C	3,68 % H	4,65 % N	31,91 % S
Gefunden :	44,39 % C	3,70 % H	4,52 % N	30,46 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

8,30 ppm (M: aromatische Protonen)

7,30 ppm (S: olefinisches Proton)

7,02 ppm (S: olefinisches Proton)

2,35 ; 2,36 ; 2,44 ; 2,48 ppm (S: $-SCH_3$)

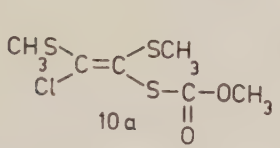
IR: 3100, 2910, 1675, 1600, 1520, 1350, 1320, 1190, 1100, 1010, 970, 950, 915, 890, 860, 845, 815, 755, 710, 690.

MS: 301 m/e (Molekülpeak)

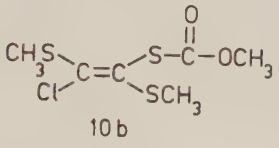
Die DC-Trennung der Isomere war mit folgenden Lösungsmittelgemischen nicht möglich:

Benzol	4	1	80	95
Ethylacetat	8	1	20	5

cis/trans Thiokohlensäure-S-(1,2-Dimethylthio-2-chlor)-vinyl-methylester (10a + 10b)



10a



10b

2,0 g (0,016 Mol) Dimethylthioethin werden in ca. 50 ml Nitromethan gelöst und 2,2 g (0,016 Mol) Chlorcarbonylsulfenylchlorid hinzugetropft. Nach ca. 18stündigem Rühren dieses Ansatzes wird das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Chlorcarbonylsulfenylchlorid entfernt. Der Rückstand wird wieder in Nitromethan gelöst und ein Überschuß von 2,0 g (0,06 Mol) Methanol hinzugegeben. Nach ca. 4stündiger Reaktionsdauer wird das Nitromethan abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 0,3 g = 7,5 % d.Th. (Geringe Verunreinigung vom Ausgangsmaterial vorhanden)

MG: 244,7 ($C_6H_9ClO_2S_3$)

^{1}H-NMR (CCl_4)

3,85 ppm (S: $-OCH_3$) +

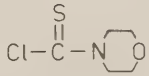
2,50 ppm (S: $-SCH_3$)

2,35 ppm (S: $-SCH_3$) +

+ = geringe Aufspaltung der Signale

IR: 2990, 2940, 2920, 1720, 1485, 1425, 1310, 1150, 1000, 860, 810, 740, 660.

Morpholinothiocarbamoylchlorid (11)



11

42,0 g (0,48 Mol) Morpholin werden in ca. 700 ml wasserfreiem Ether gelöst und bei Eisbadkühlung die etherische Lösung von 28,0 g (0,24 Mol) Thiophosgen langsam hinzugetropft. Das dabei ausfallende Morpholin-Hydrochlorid wird abgenutscht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit einem Überschuß an Petrolether möglich.

Ausbeute: 25,0 g = 62,5 % d.Th.

Fp. : 170 °C

MG : 165,6 (C_5H_8ClNOS)

Analyse:

Berechnet:	36,25 % C	4,86 % N	8,45 % N	19,35 % S
Gefunden :	36,49 % C	4,88 % N	8,34 % N	18,52 % S

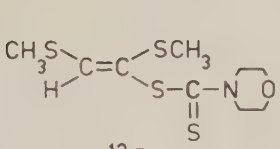
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

4,00 ppm (M: Morpholin)

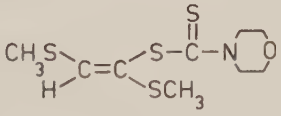
IR: 2950, 2860, 1475, 1425, 1300, 1265, 1170, 1110, 1060, 1025, 980, 910, 870, 810, 640.

MS: 165 m/e (Molekülpeak)

cis/trans (1,2-Dimethylthio-vinyl)-morpholinodithio-carbaminat (12a + 12b)



12 a



12 b

Zum Anion von Methylthio-dithioessigsäuremethylester, welches aus 13,5 g (0,12 Mol) Kalium-tert.-butylat und 18,4 g (0,12 Mol) Dithioester in ca. 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran hergestellt worden war, wird die Lösung von 20,0 g (0,12 Mol) Morpholinothiocarbamoylchlorid in Tetrahydrofuran hinzugetropft. Nach ca. einstündiger Reaktionszeit wird das Lösungsmittel entfernt, die organischen Produkte in Chloroform gelöst, mit Wasser zur Entfernung von Kaliumchlorid geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird über eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit Chloroform als Elutionsmittel chromatographiert. Der Rückstand des Eluats wird mit Petrolether angerieben, um die Auskristallisation zu bewirken. Es folgt dann ein Waschen dieser Substanz mit Petrolether.

Ausbeute: 25,0 g = 62,5 % d.Th.

Fp. : 90 °C

MG : 281,5 ($C_9H_{15}NOS_4$)

Analyse:

Berechnet:	38,40 % C	5,37 % H	4,97 % N	45,46 % S
Gefunden :	38,36 % C	5,16 % H	4,97 % N	45,48 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

7,20 ppm (S: olefinisches Proton)

7,00 ppm (S: olefinisches Proton)

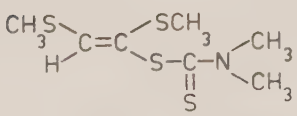
4,00 ppm (M: Morpholin-Ring)

2,33 ; 2,35 ; 2,4 ; 2,43 ppm (S: $-SCH_3$)

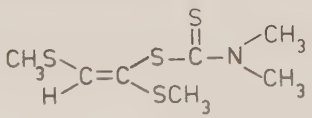
IR: 2960, 2910, 2840, 1515, 1465, 1410, 1295, 1260, 1225, 1170, 1100, 1060, 1020, 980, 890, 860, 810.

Auf eine Trennung der Isomeren wurde verzichtet, da sie nur als Zwischenstufe dienen.

cis/trans (1,2-Dimethylthio-vinyl)-N,N-dimethyldithio-carbaminat (13a + 13b)



13a



13b

Die Herstellung dieser Verbindungen verläuft analog den Morpholin-derivaten.

Ausbeute: 60 %

Fp. : 68 °C

MG: 239,4 ($C_7H_{13}NS_4$)

Analyse:

Berechnet:	35,11 % C	5,47 % H	5,84 % N	53,56 % S
Gefunden :	35,30 % C	5,25 % H	5,88 % N	53,69 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

7,20 ppm (S: olefinisches Proton)

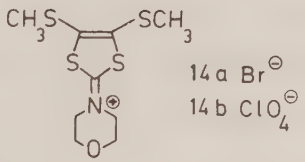
7,00 ppm (S: olefinisches Proton)

3,50 ppm (S: $-NCH_3$)

2,33 ; 2,35 ; 2,40 ; 2,43 ppm (S: $-SCH_3$)

IR: 2905, 1490, 1370, 1240, 1145, 965, 910, 860, 810, 795.

4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-bromid (14a) und 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-perchlorat (14b)



14a $Br^{\ominus}$

14b $ClO_4^{\ominus}$

Zur Lösung von 20,0 g (0,071 Mol) Isomerengemisch von (1,2-Dimethylthio-vinyl)-morpholinodithiocarbaminat in ca. 200 ml Dichlormethan wird die entsprechende Lösung von 11,4 g (0,071 Mol) Brom in Dichlormethan bei Temperaturen von ca. -30 °C hinzugetropft. Bei der Zugabe von Brom fällt eine

gelbe Substanz aus, die durch Zusatz von 7,2 g (0,071 Mol) Triethylamin und Erhöhen der Temperatur auf Raumtemperatur wieder gelöst wird. Dichlormethan wird entfernt, der Rückstand in Chloroform gelöst und die Salze in Wasser ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Wassers auf Abdampfschalen an der Luft und Trocknen über Phosphorpentoxid erhält man ca. 30 g eines Salzgemisches. Entsprechend der Berechnung mit Hilfe der Integralverhältnisse liegt der Anteil an 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithioliumbromid bei 18,2 g, welches einer Ausbeute von 71 % entspricht.

2,5 g Salzgemisch (= 1,51 g (0,0042 Mol) Ringschlußprodukt) werden in ca. 10 ml Wasser gelöst und mit einer Natriumperchlorat-Lösung (0,6 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ (0,0042 Mol) tropfenweise versetzt. Es fällt hierbei das entsprechende 4,5-Dimethylthio-2-morpholino-1,3-dithiolium-perchlorat aus.

Ausbeute: 1,2 g = 75 % d.Th.

MG: (Perchlorat) 379,9 ($C_9H_{14}S_4NO^+Br^-$)

MG: (Bromid) 360,4 ($C_9H_{14}S_4NO^+ClO_4^-$)

Analyse des Perchlorat-Salzes:

Berechnet:	28,45 % C	3,71 % H	3,69 % N	33,76 % S
Gefunden :	28,54 % C	3,37 % H	3,63 % N	33,62 % S

Bromid-Salz ^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,62 ppm (S: $-SCH_3$)

4,10 ppm (S: Morpholin-Ring)

Perchlorat-Salz (CD_3CN)

2,60 ppm (S: $-SCH_3$)

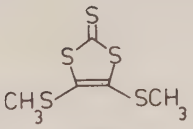
3,90 ppm (M: Morpholin-Ring)

^{13}C-NMR (CD_3CN)

siehe theoretischer Teil

IR: 3000, 2910, 1550, 1480, 1435, 1395, 1310, 1275, 1260, 1085, 880.

4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15)



15

Weg a)

8,5 g Salzgemisch (= 5,1 g Ringschlußprodukt (0,014 Mol)) (14a) werden in ca. 50 ml Pyridin, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, suspendiert. Bei 0 °C leitet man ca. 6 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Anschließend setzt man 25 ml Eiswasser zu und schüttet den Ansatz in eine Mischung von 75 ml konz. HCl, 25 ml H_2O und 75 g Eis. Man extrahiert mit Chloroform, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und reinigt mit Ethanol und Aktivkohle wie unter Weg b beschrieben.

Ausbeute: 2,5 g = 78,1 % d.Th.

Weg b)

400 ml Dimethylformamid p.A. und 200 ml Schwefelkohlenstoff p.A. - beide Flüssigkeiten vorher über Molekularsieb 4A ca. 50 Stunden getrocknet - werden in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit einem KPG-Rührer gemischt und nach Entfernung des gelösten Sauerstoffs durch ca. 20minütiges Einleiten von trockenem Stickstoff auf eine Temperatur von ca. -5 bis 0 °C gebracht. Das Abkühlen dieser Mischung geschieht zweckmäßigerweise mit einem Salz-Eisgemisch. Zu diesem unter Argonatmosphäre befindlichen Ansatz werden ca. 10,0 g Kalium (0,255 Mol), welches in dünne Scheiben geschnitten wird, auf einmal unter Beibehaltung der Temperatur hinzugegeben. Nach ca. 2 Stunden erfolgt eine weitere Zugabe von ca. 10,0 g geschnittenem Kalium (0,255 Mol), da in dieser Zeit die Auflösung des Kaliums durch Reaktion mit Schwefelkohlenstoff zum größten Teil erfolgt ist. Insgesamt werden 30,0 g Kalium (0,765 Mol) eingesetzt. Nach der 2. und 3. Zugabe von Kalium werden weitere 30 ml Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Eine Stunde nach der letzten Kaliumzugabe werden abermals 50 ml Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt und ca. 4 Stunden danach weitere 200 ml Dimethylformamid p.A., welches auf 0 °C abgekühlt und mit Stickstoff vom gelösten Sauerstoff gereinigt worden war, um das restliche Kalium durch Reaktion mit Schwefelkohlenstoff in Lösung zu bringen.(Die Auflösung des Kaliums erfolgt zum Schluß der Reaktion verhältnismäßig langsam.) Danach werden tropfenweise ca. 180 ml Dimethylsulfat hinzugesetzt und gegebenenfalls noch vorhandenes Kalium durch Zugabe von 100 ml Methanol entfernt. Der Ansatz wird in

Wasser gegossen und die beiden Produkte 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion und Dimethyltrithiocarbonat mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Chloroforms wird der Rückstand in ca. 1000 ml siedendem Ethanol gelöst und ca. 1/2 Stunde mit gepulverter Aktivkohle (etwa 5 gehäufte Teelöffel) gekocht. Nach Abnutschen der Aktivkohle läßt man die Lösung erkalten, wobei ein großer Teil von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion auskristallisiert. Der Rest von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion wird durch Einengen der alkoholischen Lösung erhalten. Gegebenenfalls wird dieser Reinigungsschritt wiederholt. Man erhält gelbe Kristalle.

Ausbeute: 41,0 g = 95 % d.Th. (bezogen auf eingesetztes Kalium)

Fp.: 104 °C MG: 226,42 ($C_5H_6S_5$)

Analyse:

Berechnet:	26,52 % C	2,67 % H	70,81 % S
Gefunden :	26,69 % C	2,47 % H	70,52 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,51 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

210,6 ppm (S: C=S)

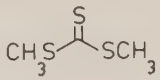
135,9 ppm (Q: C=C $^3J_{13CH}$ = 4,5 Hz)

19,2 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

IR: 2900, 1470, 1418, 1315, 1055, 1030, 965, 900

Dimethyltrithiocarbonat (16)

Nebenprodukt bei der Herstellung von 15



16

Dimethyltrithiocarbonat wird entweder aus der Mutterlauge von 15 oder aus der eingeengten alkoholischen Lösung, welche nach dem Kochen mit gepulverter Aktivkohle erhalten wurde, gewonnen. Die Reinigung erfolgt durch Destillation. Gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

Ausbeute: 16,0 g = 60 % d.Th.

Kp_{760} : 219 - 220 °C [1] MG: 138,2 ($C_3H_6S_3$)

Analyse:

Berechnet:	26,06 % C	4,37 % H	69,57 % S
Gefunden :	26,14 % C	4,07 % H	69,38 % S

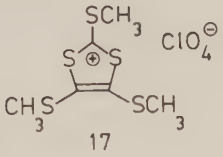
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,78 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

IR: 2999, 2925, 2822, 1470, 1430, 1319, 1065, 890

MS: 138 m/e (Molekülpeak)

2,4,5-Trimethylthio-1,3-dithiolium-perchlorat (17)



17

Zu einer Lösung von 10,0 g (0,047 Mol) 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) in ca. 100 ml Chloroform p.A. werden 5,4 g (0,047 Mol) Fluorsulfonsäuremethylester in ca. 20 ml Nitromethan langsam hinzugetropft. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml Nitromethan gelöst und 6,6 g (0,047 Mol) $NaClO_4 \cdot H_2O$ in 40 ml Nitromethan hinzugegeben. Die Trennung der beiden Salze erfolgt nach Abziehen von Nitromethan im Vakuum durch Zugabe von Acetonitril, indem das entstandene Natriumfluorsulfonat unlöslich ist. Aus der Acetonitril-Lösung erfolgt die Ausfällung von 2,4,5-Trimethylthio-1,3-dithiolium-perchlorat durch Zusatz von Ether. Man erhält orangerote Kristalle, die nach IR- und ^{1}H-NMR-Spektren etwas Kristallwasser besitzen. Dieses ließ sich auch durch mehrtägiges Trocknen über P_2O_5 nicht völlig entfernen.

Ausbeute: 12,8 g = 80 % d.Th.

Fp. : 125 °C MG: 340,9 ($C_6H_9S_5^+ClO_4^-$)

Analyse:

Berechnet:	21,14 % C	2,66 % H
Gefunden :	20,40 % C	2,53 % H

Die Abweichung beim Kohlenstoff zwischem gefundenem und berechnetem Wert wird durch Kristallwasser verursacht.

^{1}H-NMR (CD_3CN)

3,10 ppm (S: $=C-S^+-CH_3$)

2,71 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

^{13}C-NMR (CD_3CN)

204,6 ppm (Q: $=C^+-$ $^3J_{13CH}$ = 7,0 Hz)

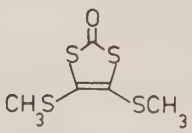
148,0 ppm (Q: C=C $^3J_{13CH}$ = 5,5 Hz)

23,8 ppm (Q: $-S^+-CH_3$ $^1J_{13CH}$ = 145,5 Hz)

20,3 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^1J_{13CH}$ = 143,0 Hz)

IR: 3400 (breit: Kristallwasser) 2970, 2940, 1435, 1420, 1320, 1305, 1145, 1115, 1085, 1055, 1035, 1015, 985, 955, 945, 900, 705, 695, 635

4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18)



18

Zu einer gerührten Lösung von 40,0 g (0,176 Mol) 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15) in 500 ml Chloroform werden 56,5 g (0,176 Mol) Quecksilber(II)acetat in ca. 500 ml Eisessig gelöst hinzugesetzt und die Mischung ca. 5 Stunden rückfließend erwärmt. Nach dem Erkalten des Ansatzes werden ca. 100,0 g getrocknetes Natriumsulfat hinzugesetzt, um das

ausgefallene Quecksilber(II)sulfid unter Nachspülen von Dichlormethan besser abnutschen zu können. Mit Hilfe einer Natriumcarbonatlösung wird in einem offenen Kolben solange gerührt bis der Eisessig aus der organischen Phase entfernt ist. Nach Konzentrierung der organischen Phase wird über basisches Aluminiumoxid abgenutscht, um letzte Anteile an Eisessig zu neutralisieren. Das hierbei gewonnene Produkt kann nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels aus Benzol, Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden. Man erhält leicht gelbstichige Kristalle.

Ausbeute: 31,5 g = 85 % d.Th.

Fp. : 63 - 64 °C MG: 210,3 ($C_5H_6OS_4$)

Analyse:

Berechnet:	28,55 % C	2,87 % H	60,97 % S
Gefunden :	28,57 % C	2,55 % H	59,71 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,55 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

189,5 ppm (S: C=O)

127,1 ppm (Q: C=C $^3J_{13CH}$ = 4,0 Hz)

19,4 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^1J_{13CH}$ = 141,5 Hz)

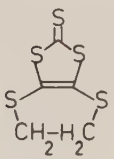
IR: 2960, 1685, 1480, 1425, 1320, 990, 970, 950, 905, 895

MS: 210 m/e (Molekülpeak)

UV-Spektrum:

Maximum λ = 281 nm (log ε = 3,48; Cyclohexan)

4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (19)



19

Die Herstellung des Dikaliumsalzes des Isotrithions erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15). Zum Schluß der Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium wird hingegen eine größere Menge an Dimethylformamid p.A. nämlich 400 ml hinzugesetzt. Nach der tropfenweise Zugabe von 72,0 g (0,383 Mol) 1,2-Dibromethan wird der Ansatz noch ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nicht umgesetztes Kalium wird dann mit 100 ml Methanol entfernt und die Mischung in Wasser gegossen. Man extrahiert mehrmals mit Chloroform (ca. 800 - 1000 ml) und kocht die Chloroform-Phase nach Zusatz von gepulverter Aktivkohle ca. eineinhalb Stunden zwecks Reinigung. Nach Entfernung des Chloroforms wird der Rückstand in ca. 1500 ml siedendem Ethanol gelöst. Man läßt erkalten wobei das "cyclische" Isotrithion 19 zum großen Teil auskristallisiert. Den Rest erhält man durch Einengen der Lösung. Das Produkt besteht aus gelben Kristallen.

Ausbeute: 40,5 g = 95 % d.Th.

Fp.: 120 °C (Lit.: 122 °C [57]))

MG: 224,4 ($C_5H_4S_5$)

Analyse:

Berechnet: 26,76 % C 1,80 % H 71,44 % S

Gefunden : 26,89 % C 1,58 % H 70,84 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,4 ppm (S: $-SCH_2-$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

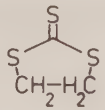
siehe theoretischer Teil

IR: 2950, 2930, 1485, 1410, 1290, 1260, 1130, 1170, 1050, 925, 875

MS: 224 m/e (Molekülpeak)

1,3-Dithiolan-2-thion (20)

Nebenprodukt bei der Herstellung von 19



20

1,3-Dithiolan-2-thion (20) kann aus der vollständig eingeengten ethanolischen Lösung gewonnen werden, aus der die Umkristallisation des "cyclischen" Isotrithions 19 erfolgt. Die Reinigung geschieht durch Vakuumdestillation. Als Produkt erhält man gelbe Kristalle, die knapp oberhalb der Raumtemperatur schmelzen.

Ausbeute: 13,0 g = 50 % d.Th.

(Lit. [115] Fp.: 37 °C)

MG: 136,2 ($C_3H_4S_3$)

Analyse:

Berechnet:	26,44 % C	2,96 % H	70,60 % S
Gefunden :	26,77 % C	2,47 % H	70,14 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,98 ppm (S: $-SCH_2-$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

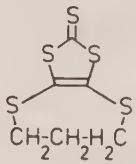
228,6 ppm (T: C=S $^3J_{13CH}$ = 5,0 Hz)

43,7 ppm (T: $-SCH_2-$ 2x $^1J_{13CH}$ = 146,0 Hz)

IR: 2950, 2910, 1410, 1275, 1245, 1060, 945, 880, 830, 675

MS: 136 m/e (Molekülpeak)

4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-thion (21)



21

Die Herstellung des Dikaliumsalzes des Isotrithions erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-thion (15). Zum Schluß der Reduktion von Schwefelkohlenstoff mit Kalium wird hingegen eine

größere Menge von Dimethylformamid p.A. nämlich 400 ml hinzugesetzt. Nach der tropfenweise Zugabe von 77,5 g (0,383 Mol) 1,3-Dibrompropan wird der Ansatz noch ca. 12 Stunden gerührt. Nicht umgesetztes Kalium wird dann mit 100 ml Methanol entfernt und die Mischung in Wasser gegossen. Man extrahiert mehrmals mit Chloroform (1300 - 1500 ml) und kocht die Chloroform-Phase nach Abnutschen ungelöster Anteile und Zusatz von gepulverter Aktivkohle ca. eineinhalb Stunden zwecks Reinigung. Nach Entfernung des Chloroforms wird der Rückstand in ca. 2000 ml siedendem Ethanol gelöst. Man läßt erkalten. Hierbei kristallisiert das "cyclische" Isotrithion 21 zum großen Teil aus; den Rest erhält man durch Einengen der Lösung. Das Produkt bildet gelbe Kristalle.

Ausbeute: 43,5 g = 95 % d.Th.

Fp. : 140 °C (Lit.: 141 °C [56])

MG: 238,4 ($C_6H_6S_5$)

Analyse:

Berechnet:	30,23 % C	2,54 % H	67,24 % S
Gefunden :	29,97 % C	2,15 % H	67,38 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,83 ppm (bM: $-SCH_2-$ 2x)

2,46 ppm (bM: $-CH_2-$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

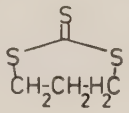
siehe theoretischer Teil

IR: 2950, 2900, 1390, 1270, 1235, 1055, 1030, 900, 860, 820

MS: 238 m/e (Molekülpeak)

1,3-Dithian-2-thion (22)

Nebenprodukt bei der Herstellung von 21



22

1,3-Dithian-2-thion kann aus der vollständig eingeengten ethanolischen Lösung gewonnen werden, aus der die Umkristallisation des "cyclischen" Isotrithions 21 erfolgt. Die Reinigung durch Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff liefert ein gelbes Produkt.

Ausbeute: 14,5 g = 50 % d.Th.

(Fp.: 80 °C Lit.[116])

MG: 150,2 ($C_4H_6S_3$)

Analyse:

Berechnet:	31,97 % C	4,02 % H	64,00 % S
Gefunden :	31,84 % C	3,67 % H	63,67 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,25 ppm (bM: $-SCH_2-$ 2x)

2,40 ppm (bM: $-CH_2-$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

221,2 ppm (T: C=S $^3J_{13CH}$ = 4,0 Hz)

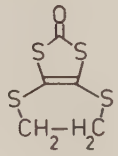
34,2 ppm (T: $-SCH_2-$ 2x $^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz)

20,0 ppm (T: $-CH_2-$ $^1J_{13CH}$ = 131,0 Hz)

IR: 2950, 2910, 1420, 1270, 1230, 1175, 1005, 935, 870, 820, 660

MS: 150 m/e (Molekülpeak)

4,5-Dimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (23)



23

Zu einer gerührten Lösung von 30,0 g (0,133 Mol) "cyclischem" Isotrithion 19 in 800 ml Dichlormethan werden 43,0 g Quecksilber(II)acetat (0,133 Mol) in ca. 500 ml Eisessig gelöst hinzugesetzt und die Mischung ca. 6 Stunden unter Sieden von Dichlormethan erwärmt. Nach dem Erkalten des Ansatzes werden ca. 100 g getrocknetes Natriumsulfat hinzugesetzt, um das ausgefallene Quecksilber(II)sulfid unter Nachspülen mit Dichlormethan besser abnutschen zu können. Mit Hilfe einer Natriumcarbonatlösung wird der Eisessig aus der organischen Phase entfernt. Nach Konzentrierung der organischen Phase wird über basisches Aluminiumoxid abgenutscht, um letzte Anteile an Eisessig zu neutralisieren. Das hierbei gewonnene Produkt kann nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels aus Benzol, Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden. Man erhält schwach gelbe Kristalle.

Ausbeute: 23,5 g = 85 % d.Th.

Fp.: 125 °C MG: 208,3 ($C_5H_4OS_4$)

Analyse:

Berechnet:	28,83 % C	1,94 % H	61,56 % S
Gefunden :	28,65 % C	1,47 % H	61,56 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,41 ppm (S: $-SCH_2-$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

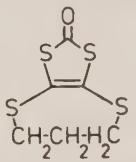
IR: 2980, 2940, 1685, 1645, 1615, 1510, 1425, 1295, 1275, 1018, 930, 890, 875, 760

MS: 208 m/e (Molekülpeak)

UV-Spektrum:

Maximum λ = 292,5 nm (log ε = 3,47; Cyclohexan)

4,5-Trimethylendithio-1,3-dithiol-2-on (24)



24

Zu einer gerührten Lösung von 30,0 g (0,125 Mol) "cyclischem" Isotrithion 21 in 1000 ml Dichlormethan werden 41,0 g (0,125 Mol) Quecksilber(II)acetat in ca. 500 ml Eisessig gelöst hinzugesetzt und die Mischung ca. 8 Stunden unter Sieden von Dichlormethan erwärmt. Nach dem Erkalten des Ansatzes werden ca. 100 g getrocknetes Natriumsulfat hinzugesetzt, um das ausgefallene Quecksilber(II)sulfid unter Nachspülen von Dichlormethan besser abnutschen zu können. Mit Hilfe einer Natriumcarbonatlösung wird der Eisessig aus der organi-

schen Phase entfernt. Nach Konzentrierung der organischen Phase wird über basisches Aluminiumoxid abgenutscht, um letzte Anteile an Eisessig zu neutralisieren. Das hierbei gewonnene Produkt kann nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels aus Benzol, Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden. Man erhält schwach gelbe Kristalle.

Ausbeute: 24,0 g = 85 % d.Th.

Fp.: 130 °C

MG: 222,3 ($C_6H_6OS_4$)

Analyse:

Berechnet:	32,41 % C	2,72 % H	57,68 % S
Gefunden :	31,93 % C	2,38 % H	57,45 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,76 ppm (bM: $-SCH_2-$ 2x)

2,36 ppm (bM: $-CH_2-$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

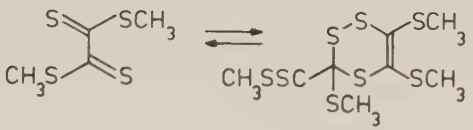
IR: 2960, 2920, 2890, 1775, 1655, 1615, 1480, 1415, 1285, 1245, 1005, 895, 870, 820, 755

MS: 222 m/e (Molekülpeak)

UV-Spektrum:

Maximum λ = 285 nm (log ε = 3,72; Cyclohexan)

Tetrathiooxalsäuredimethylester (25) und sein Dimeres 3,5,6-Trimethylthio-3-methyldithiocarbonyl-1,2,4-trithiin (25a)



25 25a

Eine Lösung von 4,2 g (0,02 Mol) 4,5-Dimethylthio-1,3-dithiol-2-on (18) in ca. 150 - 200 ml Dichlormethan p.A. wird ca. 1 Stunde in einer Fallfilmapparatur der Fa. Normag mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (TQ 150, Fa. Hanau) bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Tetrathiooxalsäuremethylester über eine ca. 25 cm lange Kieselgelsäule (Ø 2,5 cm, Kieselgel 60 Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM) durch Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff p.A. gereinigt, indem man nur die dunkelbraune Zone des TTOE aus der Säule laufen läßt. Nach Konzentrierung der Lösung läßt man bei Temperaturen unter 0 °C auskristallisieren. Man erhält "schwarze" eigenartig riechende Kristalle.

Ausbeute: 2,2 g = 60,5 % d.Th.

Fp.: 66 °C MG: 182,3 ($C_4H_6S_4$)

Analyse:

Berechnet:	26,37 % C	3,29 % H	70,32 % S
Gefunden :	26,29 % C	2,91 % H	70,24 % S

In Lösung steht der TTOE mit seinem Dimeren im Gleichgewicht

^{1}H-NMR (CCl_4)

monomer: 2,63 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

dimer : 2,66 ppm (S: $-SCH_3$ Estergruppe)

2,48 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)

2,41 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)

2,11 ppm (S: $-SCH_3$ Orthoestergruppe)

^{13}C-NMR

siehe theoretischer Teil

IR-Spektrum:

Festsubstanz: TTOE-Kristalle

2980, 2900, 1412, 1398, 1312, 1080, 1045, 945, 772, 700

Spektrum des gelösten TTOE in CCl_4 (3 mg/0,25 ml)

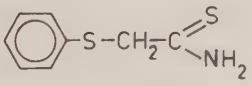
2985, 2910, 1415, 1405, 1312, 1170, 1055, 955, 700

Spektrum des gelösten TTOE in $CHCl_3$ (3 mg/0,25 ml)

2985, 2910, 1405, 1312, 1165, 1052, 955

MS: 182 m/e (Molekülpeak)

<u>α-Phenylthio-thioacetamid (26)</u>



26

5,0 g (0,033 Mol) Phenylthioacetonitril werden in ca. 50 ml wasserfreiem Dioxan gelöst. Man fügt 3,7 g (0,033 Mol) Thiophenol hinzu, leitet bei 0 bis 5 °C 6 Stunden lang trocke-

nes HCl-Gas ein, läßt über Nacht stehen und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Das Phenylthio-thioimidoessigsäurephenylester-hydrochlorid kristallisiert aus und wird mehrmals mit Ether gewaschen. Man sättigt 100 ml Pyridin bei 0 °C mit Schwefelwasserstoff, fügt das Salz hinzu und leitet unter Rühren und weiterer Kühlung 6 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Anschließend setzt man 50 ml Eiswasser zu und schüttet den Ansatz in eine Mischung von 150 ml konz. HCl, 30 ml H_2O und 150 g Eis. Man extrahiert, trocknet die Chloroformphase über Natriumsulfat und konzentriert die Lösung. Hierbei kristallisiert das Produkt 26 aus.

Ausbeute: 4,9 g = 80 % d.Th.

Fp.: 89 °C MG: 183,2 ($C_8H_9NS_2$)

Analyse:

Berechnet:	52,42 % C	4,95 % H	7,64 % N	34,99 % S
Gefunden :	52,42 % C	4,82 % H	7,69 % N	34,57 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

8,33 ppm (breites Signal: $-NH_2$)

7,26 ppm (S: C_6H_5-)

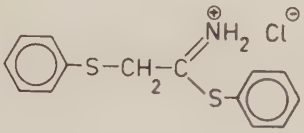
4,13 ppm (S: $-CH_2$-)

IR: 3310, 3250, 3130, 2950, 2885, 2875, 1665, 1610, 1585, 1575, 1480, 1440, 1385, 1370, 1305, 1270, 1195, 1155, 1105, 1085, 1080, 1080, 1025, 995, 975, 950, 885, 870, 775, 755, 740, 730, 690, 680, 630

MS: 183 m/e (Molekülpeak)

Spektroskopische Daten des Zwischenproduktes: Phenylthio-thioimidoessigsäurephenylester-hydrochlorid (26a)

MG: 295,9 ($C_{14}H_{14}ClNS_2$)



26a

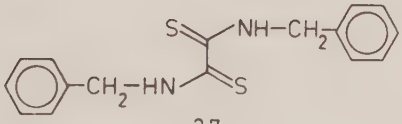
^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

7,46 ppm (M: C_6H_5- 2x)

4,50 ppm (S: $-CH_2-$)

IR: 3055, 3000, 2740 (sehr breit), 2570, 2490, 1620, 1580, 1525, 1470, 1440, 1410, 1280, 1215, 1140, 1080, 1065, 1020, 1000, 920, 880, 825, 750, 720, 700, 690

N,N'-Dibenzyldithiooxamid (27)



27

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 1,3 g (0,012 Mol) Benzylamin werden in ca. 20 ml Tetrachlorkohlenstoff über Nacht bei

Raumtemperatur stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben orangefarbene Kristalle zurück, die aus Ether umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 1,4 g = 80 % d.Th.

Fp.: 116 °C (120 °C Lit.[117]) MG: 300,4 ($C_{16}H_{16}N_2S_2$)

Analyse:

Berechnet:	63,96 % C	5,37 % H	9,32 % N	21,34 % S
Gefunden :	63,84 % C	5,23 % H	9,31 % N	20,98 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

10,50 ppm (Breites Signal: -NH- 2x)

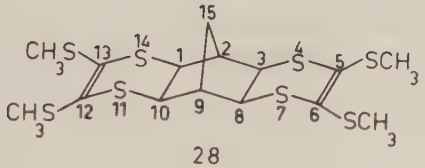
7,36 ppm (S: C_6H_5- 2x)

4,88 ppm (D: $-CH_2-$ 2x)

IR: 3180, 3060, 3040, 3030, 2910, 1610, 1590, 1515, 1500, 1455, 1420, 1375, 1345, 1335, 1300, 1265, 1190, 1180, 1085, 1070, 1035, 975, 875, 850, 795, 730, 695

MS: 300 m/e (Molekülpeak)

5,6,12,13-Tetramethylthio-4,7,11,14-tetrathia-1,10-exo-3,8-exo-tetracyclo[8,4,$0^{1,10}$,$1^{2,9}$,$0^{3,8}$]5,12-pentadecadien (28)



28

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,27 g (0,003 Mol) Norbornadien werden in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur gelöst. Innerhalb von etwa 1 Stunde hellt sich die Lösung auf, während das Additionsprodukt über Nacht annähernd vollständig ausfällt. Nach Abnutschen des Lösungsmittels erhält man ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1,3 g = 95 % d.Th.

Fp.: 175 °C MG: 456,8 ($C_{15}H_{20}S_8$)

Analyse:

Berechnet:	39,44 % C	4,41 % H	56,15 % S
Gefunden :	39,39 % C	4,40 % H	55,60 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,42 ppm (M^+: 4 endoständige Protonen)

2,53 ppm (M^+: 2 Protonen der Methylenbrücke + 2 Protonen der Brückenkopfatome)

2,37 ppm (S : $-SCH_3$ 4x)

$^+$ unaufgelöste Multipletts

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

135,2 ppm (M: C=C 4x)

59,2 ppm (D: -SCH- 4x $^1J_{13CH}$ = 152,0 Hz)

51,7 ppm (D: C-Atome der Brückenköpfe 2x $^1J_{13CH}$ = 148,0 Hz)

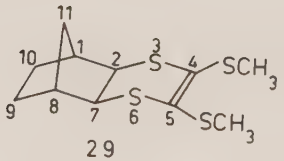
32,8 ppm (T: C-Atom der Methylenbrücke $^1J_{13CH}$ = 138,5 Hz)

18,5 ppm (Q: $-SCH_3$ 4x $^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz)

IR: 2995, 2930, 1435, 1330, 1295, 1188, 1040, 965, 865, 745

MS: 456 m/e (Molekülpeak)

4,5-Dimethylthio-3,6-dithia-2,7-exo-tricyclo [6,2,1,$0^{2,7}$] 4-undecen (29)



29

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,56 g (0,006 Mol) Norbornen werden in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 1 Stunde gerührt. Die Lösung wird durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche zuvor auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war.

Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1,65 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 56 °C MG: 276,5 ($C_{11}H_{16}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	47,78 % C	5,83 % H	46,38 % S
Gefunden :	47,45 % C	5,72 % H	46,45 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,32 ppm (D: -SCH- 2x)

2,46 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

2,38 ppm (bM: 3 Protonen)

1,46 ppm (bM: 5 Protonen)

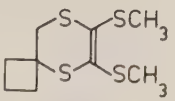
^{13}C-NMR

siehe theoretischer Teil

IR: 2960, 2930, 2880, 1685, 1450, 1440, 1425, 1320, 1310, 1235, 1210, 965, 865

MS: 276 m/e (Molekülpeak)

3-Hydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin-2-spiro-1'-cyclobutan (30)



30

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 7,0 g (0,1 Mol) Methylencyclobutan werden in ca. 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der Ansatz ca. 100 Stunden unter schwachem Sieden erwärmt. Nach Abziehen des überschüssigen Methylencyclobutans im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke Aktivkohleschicht filtriert, welche zuvor auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,1 g = 75 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 250,5 ($C_9H_{14}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	43,16 % C	5,63 % H	51,21 % S
Gefunden :	43,53 % C	5,51 % H	51,38 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,16 ppm (S: $-SCH_2-$)

2,37 ppm (S: $-SCH_3$)

2,36 ppm (S: $-SCH_3$)

2,17 ppm (bM: $-CH_2-CH_2-CH_2-$)

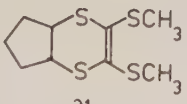
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2990, 2960, 2920, 2860, 1665, 1500, 1430, 1312, 1262, 1205, 1160, 1040, 960, 925, 900, 845, 775, 735, 700

MS: 250 m/e (Molekülpeak)

4a,6,7,7a-Tetrahydro-2,3-dimethylthio-5-H-cyclopenta[b] 1,4-dithiin (31)



31

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 30 ml Cyclopenten gelöst und ca. 3 Tage gerührt. Nach Abziehen im Vakuum von überschüssigem Cyclopenten wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche zuvor auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,4 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 250,4 ($C_9H_{14}S_4$)

Analyse:

Berechnet: 43,16 % C 5,63 % H 51,21 % S

Gefunden : 42,91 % C 5,42 % H 50,70 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,65 ppm (M: -SCH- 2x)

2,41 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

1,83 ppm (bM: $-CH_2-CH_2-CH_2-$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

132,5 ppm (M: C=C)

53,2 ppm (D: -CHS- 2x $^1J_{13CH}$ = 145,0 Hz)

33,0 ppm (T: $-CH_2-$ 2x $^1J_{13CH}$ = 132,5 Hz)

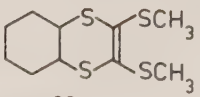
24,0 ppm (T: $-CH_2-$ $^1J_{13CH}$ = 131,0 Hz)

18,5 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^1J_{13CH}$ = 140,5 Hz)

IR: 2970, 2930, 2875, 1435, 1315, 960, 860

MS: 250 m/e (Molekülpeak)

4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-2,3-dimethylthio-cyclohexa[b] 1,4-dithiin (32)



32

Zur Lösung von 1,1 g (0,006 Mol) TTOE in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 30 ml Cyclohexen hinzugesetzt und unter

gelindem Sieden ca. 5 Stunden erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem Cyclohexen im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche zuvor auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,4 g = 90 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 264,5 ($C_{10}H_{16}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	45,41 % C	6,10 % H	48,49 % S
Gefunden :	45,61 % C	6,02 % H	47,40 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,35 ppm (bM: -SCH- 2x)

2,16 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

1,60 ppm (bM: $-CH_2-$ 4x)

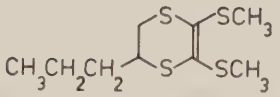
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2970, 2910, 2850, 1670, 1425, 1330, 1295, 1260, 1220, 1195, 1075, 985, 955, 895, 880, 840, 775, 725, 695

MS: 264 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dihydro-5,6-dimethylthio-2-propyl-1,4-dithiin (33)



33

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 30 ml Penten-(1) gelöst und ca. 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des überschüssigen Penten-(1) wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,5 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 252,5 ($C_9H_{16}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	42,81 % C	6,39 % H	50,80 % S
Gefunden :	42,61 % C	6,21 % H	50,64 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,42 ppm (bM: -CHS-)

3,08 ppm (M: $-CH_2S-$)

2,38 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

1,52 ppm (bM: $-CH_2-CH_2-$)

0,93 ppm (M: $-CH_3$)

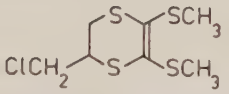
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2990, 2970, 2930, 2885, 1505, 1470, 1440, 1425, 1385, 1315, 1285, 1230, 1215, 1115, 1035, 970, 915, 848, 775, 760, 750, 700

MS: 252 m/e (Molekülpeak)

2-Chlormethyl-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (34)



34

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 20 ml Allylchlorid gelöst und ca. 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen von überschüssigem Allylchlorid wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,5 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 258,9 ($C_7H_{11}ClS_4$)

Analyse:

Berechnet:	32,48 % C	4,28 % H	13,70 % Cl
Gefunden :	34,63 % C	4,34 % H	15,77 % Cl

Die abweichenden Werte beim Kohlenstoff und Chlor werden durch Allylchlorid verursacht, welches sich nicht vollständig abtrennen läßt. Der zu hohe Gehalt an Kohlenstoff (2,15 %) und der zu hohe Chlorgehalt (2,07 %) entsprechen genau dem Verhältnis Kohlenstoff/Chlor im Allylchlorid.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,79 ppm (M: $-CH_2Cl$)
3,59 ppm (M: -CHS-)
3,31 ppm (M: $-CH_2S-$)
2,42 ppm (S: $-SCH_3$)
2,38 ppm (S: $-SCH_3$)

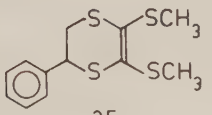
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

126,8 ppm (M: $\underline{C}=C$)
122,3 ppm (M: $C=\underline{C}$)
45,3 ppm (D: -CHS- $^{1}J_{13CH}$ = 146,0 Hz)
45,0 ppm (T: $-CH_2Cl$ $^{1}J_{13CH}$ = 154,5 Hz)
32,3 ppm (T: $-CH_2S-$ $^{1}J_{13CH}$ = 144,0 Hz)
19,1 ppm (Q: $-SCH_3$ $^{1}J_{13CH}$ = 141,0 Hz)
18,2 ppm (Q: $-SCH_3$ $^{1}J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

IR: 3000, 2930, 2870, 1650, 1500, 1440, 1425, 1315, 1280, 1220, 1180, 1140, 1070, 970, 960, 900, 860, 845, 775, 735, 700, 660

MS: 258 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dihydro-5,6-dimethylthio-2-phenyl-1,4-dithiin (35)



35

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 1,2 g (0,012 Mol) Styrol werden in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 2 Tage gerührt. Nach Abziehen des überschüssigen Styrols im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke, gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,6 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 286,5 ($C_{12}H_{14}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	50,31 % C	4,93 % H	44,77 % S
Gefunden :	49,90 % C	4,91 % H	44,63 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

7,33 ppm (S: C_6H_5-)

4,60 ppm (M: -CH- X-Teil des ABX-Systems)

3,39 ppm (M: $-CH_2-$ AB-Teil des ABX-Systems)

2,40 ppm (S: $-SCH_3$)

2,37 ppm (S: $-SCH_3$)

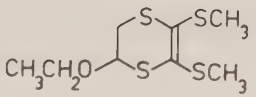
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3100, 3080, 3040, 3000, 2930, 2780, 2830, 1605, 1495, 1460, 1440, 1425, 1315, 1295, 1225, 1185, 1160, 1140, 1080, 1035, 970, 955, 905, 850, 840 770, 730, 700

MS: 286 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dihydro-2-ethoxy-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (36)



36

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in 10 ml Ethylvinylether gelöst und der Ansatz ca. 1/2 Stunde gerührt. Nach Abziehen von überschüssigem Ethylvinylether wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,5 g = 98 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 254,5 ($C_8H_{14}OS_4$)

Analyse:

Berechnet:	37,76 % C	5,55 % H	50,40 % S
Gefunden :	37,95 % C	5,51 % H	49,41 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

5,35 ppm (M: -OCHS- X-Teil eines ABX-Systems)
3,72 ppm (M: $-OCH_2-$ prochirale Gruppe)
3,16 ppm (M: $-SCH_2-$ AB-Teil eines ABX-Systems)
2,43 ppm (S: $-SCH_3$)
2,40 ppm (S: $-SCH_3$)
1,24 ppm (T: $-CH_3$)

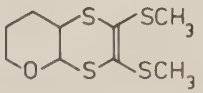
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

128,2 ppm (M: $\underline{C}$=C)
124,2 ppm (M: C=$\underline{C}$)
83,2 ppm (D: -OCHS- $^{1}J_{13CH}$ = 159,5 Hz)
64,4 ppm (T: $-OCH_2-$ $^{1}J_{13CH}$ = 141,5 Hz)
36,7 ppm (T: $-SCH_2-$ $^{1}J_{13CH}$ = 142,5 Hz)
18,6 ppm (Q: $-SCH_3$ $^{1}J_{13CH}$ = 140,5 Hz)
18,2 ppm (Q: $-SCH_3$ $^{1}J_{13CH}$ = 140,5 Hz)
14,5 ppm (Q: $-CH_3$ $^{1}J_{13CH}$ = 126,5 Hz)

IR: 2990, 2930, 2885, 1670, 1485, 1440, 1425, 1315, 1275, 1240, 1195, 1090, 980, 915, 845, 775, 725, 700, 655

MS: 254 m/e (Molekülpeak)

4a,7,8,8a-Tetrahydro-2,3-dimethylthio-6-H-1,4-dithiino [2,3-b]pyran (37)



37

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 30 ml 3,4-Dihydro-2-H-pyran gelöst und ca. 5 Stunden unter schwachem Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem 3,4-Dihydro-2-H-pyran wird über eine Kieselgelsäule (Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM) gereinigt. Als Elutionsmittel dient Tetrachlorkohlenstoff. Das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt wird durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,4 g = 90 % d.Th. (Rohprodukt)

Analyse:

Berechnet:	40,57 % C	5,30 % H	48,13 % S
Gefunden :	41,34 % C	5,30 % H	46,99 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

5,63 ppm (D: -OCHS-)

3,57 ppm (bM: $-OCH_2-$, =CHS-)

2,32 ppm (S: $-SCH_3$)

2,25 ppm (S: $-SCH_3$)

1,67 ppm (M: $-CH_2-CH_2-$)

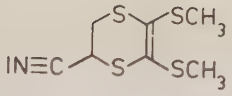
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2950, 2925, 2870, 1500, 1465, 1435, 1380, 1345, 1325, 1280, 1260, 1240, 1215, 1180, 1070, 1035, 975, 918, 902, 880, 850, 835, 755, 705

MS: 266 m/e (Molekülpeak)

2-Cyan-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (38)



38

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 20 ml Acrylnitril gelöst und ca. 4 - 5 Stunden unter gelindem Sieden erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem Acrylnitril im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform gelöst und durch einmaliges oder gegebenenfalls mehrmaliges Ausfällen mit Petrolether gereinigt. Man erhält weiße nadelartige Kristalle.

Ausbeute: 1,3 g = 90 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 64 °C (aus $CHCl_3$/Petrolether)

MG: 235,4 ($C_7H_9NS_4$)

Analyse:

Berechnet:	35,72 % C	3,85 % H	5,95 % N	54,48 % S
Gefunden :	35,69 % C	3,54 % H	5,83 % N	54,24 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

4,35 ppm (T: -CHS-)

3,31 ppm (D: $-CH_2S-$)

2,34 ppm (S: $-SCH_3$)

2,29 ppm (S: $-SCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

130,2 ppm (M: $\underline{C}=C$)

120,9 ppm (M: $C=\underline{C}$)

116,9 ppm (M: C=N)

34,3 ppm (T: $-CH_2S-$ $^1J_{13CH}$ = 146,0 Hz)

33,0 ppm (D: -CHS- $^1J_{13CH}$ = 147,5 Hz)

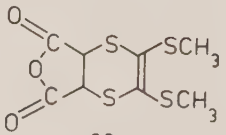
19,3 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

18,6 ppm (Q: $-SCH_3$ $^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

IR: 2980, 2940, 2250, 1650, 1505, 1435, 1425, 1318, 1305, 1250, 1200, 1160, 1020, 980, 945, 785, 725, 700

MS: 235 m/e (Molekülpeak)

4a,5,7,7a-Tetrahydro-5,7-dioxo-2,3-dimethylthio-1,4-dithiino[2,3-c]furan (39a)



39a

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,6 g (0,006 Mol) Maleinsäureanhydrid werden in ca. 30 ml getrocknetem Dichlormethan p.A.

(bas. Al_2O_3, Molekularsieb 4A) ca. 2 Tage gerührt. Das Additionsprodukt kann durch einmaliges oder gegebenenfalls auch mehrmaliges Ausfällen mit Petrolether gereinigt werden. Man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,6 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 102 °C (aus CH_2Cl_2/Petrolether)

MG: 280,4 ($C_8H_8O_3S_4$)

Analyse:

Berechnet:	34,27 % C	2,88 % H	45,74 % S
Gefunden :	33,98 % C	2,61 % H	45,72 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

4,68 ppm (S: -CHS- 2x)

2,48 ppm (S: $-SCH_3-$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

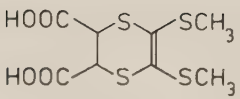
siehe theoretischer Teil

IR: 2915, 2895, 1860, 1785, 1425, 1250, 1230, 1195, 1055, 925, 815, 755

MS: 280 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dicarboxy-2,3-dihydro-5,6-dimethylthio-1,4-dithiin (39b)

Enthält das Dichlormethan etwas Wasser, so bildet sich im Reaktionsansatz zur Herstellung von 39a auch das Hydrolyseprodukt 39b, das als Dicarbonsäure aus Dichlormethan ausfällt. Es wurde lediglich spektroskopisch charakterisiert.



39b

^{1}H-NMR (CD_3CN)

8,53 ppm (S: -COOH 2x)

4,58 ppm (S: -CHS- 2x)

2,37 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

^{13}C-NMR (CD_3CN)

169,1 ppm (-COOH 2x Duplett von Dupletts
$^{2}J_{13CH}$ = 8,0 Hz; $^{2}J_{13CH}$ = 6,0 Hz)

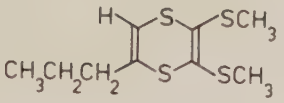
126,4 ppm (M: C=C)

49,0 ppm (D: -CHS- 2x $^{1}J_{13CH}$ = 142,0 Hz)

19,2 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^{1}J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

IR: 2900 (sehr breit von 3500 - 2200), 1715, 1425, 1410, 1295, 1260, 1230, 1215, 1150, 1030, 960, 945, 875, 860, 845, 820, 810, 790, 735, 705, 690, 640

2,3-Dimethylthio-5-propyl-1,4-dithiin (40)



40

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 20 ml Pentin-(1) und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 6 Tage unter schwachem Sieden erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem Pentin-(1) im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 0,75 g = 50 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 250,5 ($C_9H_{14}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	43,16 % C	5,63 % H	51,21 % S
Gefunden :	44,11 % C	5,60 % H	48,30 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

6,00 ppm (T: =CHS-)

2,40 ppm (S: $-SCH_3$)

2,38 ppm (S: $-SCH_3$)

1,53 ppm (bM: $-CH_2-CH_2-$)

0,91 ppm (M: $-CH_3$)

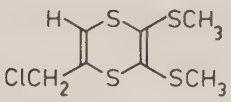
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3010, 2980, 2950, 2910, 1880, 1735, 1580, 1485, 1450, 1420, 1375, 1335, 1310, 1275, 1255, 1200, 1110, 1095, 1065, 1020, 1000, 970, 960, 945, 900, 855, 815, 780, 760, 705

MS: 250 m/e (Molekülpeak)

5-Chlormethyl-2,3-dimethylthio-1,4-dithiin (41)



41

1,1 g (0,006 Mol) TTOE werden in ca. 20 ml Propargylchlorid und ca. 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 8 Stunden unter schwachem Sieden erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem Propargylchlorid im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke, gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff abgerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 1,0 g = 70 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 256,9 ($C_7H_9ClS_4$)

Analyse:

Berechnet:	32,73 % C	3,53 % H	13,80 % Cl	49,93 % S
Gefunden :	33,47 % C	3,47 % H	13,39 % Cl	48,79 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

6,56 ppm (T: =CHS-)

4,28 ppm (D: $-CH_2Cl$)

2,45 ppm (S: $-SCH_3$)

2,43 ppm (S: $-SCH_3$)

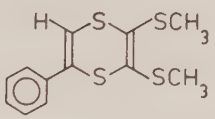
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3020, 2980, 2950, 2915, 2850, 2820, 1720, 1670, 1575, 1485, 1420, 1310, 1280, 1260, 1210, 1150, 1095, 1055, 970, 930, 850, 815, 790, 760, 735, 645, 625

MS: 256 m/e (Molekülpeak)

2,3-Dimethylthio-5-phenyl-1,4-dithiin (42)



42

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 1,2 g (0,012 Mol) Phenylacetylen werden in ca. 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ca. 40 Stunden unter gelindem Sieden erwärmt. Nach Abziehen von überschüssigem Phenylacetylen im Vakuum wird das in Tetrachlorkohlen-

stoff gelöste Produkt durch eine ca. 3 cm dicke gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein dunkelgelbes Öl.

Ausbeute: 1,0 g = 60 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 284,5 ($C_{12}H_{12}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	50,66 % C	4,25 % H
Gefunden :	47,76 % C	4,19 % H

Eine befriedigende Reinigung der Substanz ist trotz vieler Versuche bisher noch nicht gelungen.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

7,45 ppm (bM: C_6H_5-)
6,56 ppm (S: olefinisches Proton)
2,52 ppm (S: $-SCH_3$)
2,48 ppm (S: $-SCH_3$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

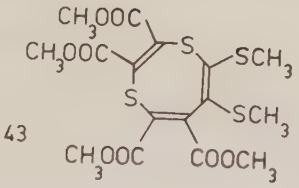
142,1 ppm (M: Substituententragender Kohlenstoff des Aromaten)
135,9 ppm (M: $C_6H_5-\underline{C}=$)
131,0 ppm (M: $=S_2=\underline{C}=C=S_2=$)
128,1 ppm (M: $=S_2=C=\underline{C}=S_2=$)
128,8 ppm (D: para-Kohlenstoff des Aromaten $^1J_{13CH}$=160,0 Hz)
128,5 ppm (D: metha- und ortho-Kohlenstoffe des
126,9 ppm Aromaten $^1J_{13CH}$ = 160,0 Hz)
118,8 ppm (D: =CH- $^1J_{13CH}$ = 177,0 Hz)
18,1 ppm (Q: $-SCH_3$ 2x $^1J_{13CH}$ = 141,0 Hz)

IR: 3070, 3050, 3020, 2980, 2910, 2845, 1595, 1580, 1545, 1485, 1440, 1425, 1310, 1225, 1215, 1180, 1155, 1075, 1030, 1000, 965, 910, 855, 825, 785, 750, 695, 660

MS: 284 m/e (Molekülpeak)

2,3,5,6-Tetramethoxycarbonyl-7,8-dimethylthio-1,4-dithiocin (43)

Strukturvorschlag



43

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 5,1 g (0,036 Mol) Acetylendicarbonsäuremethylester werden in ca. 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der Ansatz ca. 2 Tage gerührt. Hierbei fällt eine weiße Substanz aus. Durch Konzentrierung des Ansatzes kann die Fällung vervollständigt werden.

Ausbeute: 2,2 g = 80 % d.Th.

Fp.: 131 °C MG: 466,5 ($C_{16}H_{18}O_8S_4$)

Analyse:

Berechnet:	41,19 % C	3,89 % H	27,49 % S
Gefunden :	41,20 % C	3,72 % H	27,28 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

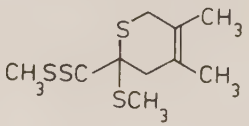
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3020, 2960, 2930, 2850, 1745, 1715, 1635, 1540, 1440, 1375, 1275, 1250, 1190, 1105, 1055, 1020, 1005, 980, 975, 916, 820, 770, 755, 740, 710, 660

MS: 466 m/e (Molekülpeak)

5,6-Dihydro-3,4-dimethyl-6-methylthio-6-methyldithiocarbonyl-2-H-thiin (44)



44

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,5 g (0,006 Mol) 2,3-Dimethylbutadien werden in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in einer Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Petrolether (1:10) gelöst und in den Kühlschrank gestellt. Man erhält orangerote Kristalle.

Ausbeute: 1,5 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 56 °C (aus CCl_4/Petrolether)

MG: 264,5 ($C_{10}H_{16}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	45,41 % C	6,10 % H	48,49 % S
Gefunden :	45,19 % C	5,85 % H	48,49 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,20 ppm (bM: -S-CH_2-C=C-CH_2-)

2,60 ppm (S: -CSSCH_3)

2,05 ppm (S: -SCH_3)

1,67 ppm (M: -CH_3 2x)$^+$

$^+$unaufgelöstes Spinsystem höherer Ordnung

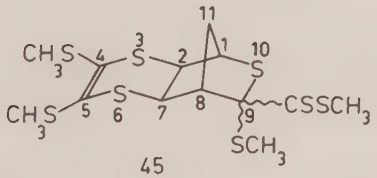
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2970, 2920, 2900, 2880, 2870, 2850, 2840, 1665, 1435, 1410, 1390, 1310, 1240, 1180, 1135, 1105, 1045, 1010, 960, 930, 725, 840, 780, 750, 740, 720, 685

MS: 264 m/e (Molekülpeak)

4,5,9-Trimethylthio-9-methyldithiocarbonyl-3,6,10-trithia-2,7-exo-tricyclo[6,2,1,$0^{2,7}$]4-undecen (45)



45

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,25 g (0,003 Mol) Cyclopentadien (frisch destilliert) werden in ca. 10 ml Tetrachlorkoh-

lenstoff 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in den Kühlschrank gestellt. Man erhält gelb-orangene Kristalle.

Ausbeute: 1,2 g = 95 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 126 °C (aus CCl_4)

MG: 430,8 ($C_{13}H_{18}S_8$)

Analyse:

Berechnet:	36,25 % C	4,21 % H	59,54 % S
Gefunden :	36,06 % C	3,97 % H	59,25 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3,88 ppm (M: -SCH- 2x AB-System)
3,54 ppm (M^+: H-Atom am Brückenkopf)
3,31 ppm (M^+: H-Atom am Brückenkopf)
2,85 ppm (M^+: H-Atome an der Methylenbrücke)
2,63 ppm (S: $-SCH_3$ Estergruppe)
2,43 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)
2,42 ppm (S: $-SCH_3$ am Olefin substituiert)
2,07 ppm (S: $-SCH_3$ Mercaptalgruppe)

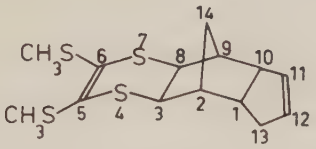
$^+$unaufgelöste Spinsysteme

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2980, 2910, 2895, 1660, 1470, 1435, 1415, 1310, 1295, 1270, 1250, 1240, 1225, 1195, 1160, 1130, 1105, 1045, 1000, 990, 965, 920, 895, 865, 795, 785, 755, 740, 715, 660, 640

5,6-Dimethylthio-4,7-dithia-1,10-endo-3,8-exo-tetracyclo [8,3,0,$1^{2,9}$,$0^{3,8}$]5,11-tetradecadien (46)



46

Die Gründe für die nachstehenden Versuchsbedingungen sind im theoretischen Teil näher erläutert. Eine einfachere Synthesemöglichkeit für die vorliegende Verbindung 46 besteht in der Umsetzung von TTOE mit Dicyclopentadien in äquimolaren Mengen.

Zu 100 ml frisch destilliertem Cyclopentadien werden 1,1 g (0,006 Mol) TTOE in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff über einen Zeitraum von 4 Stunden hinzugetropft. Nach dem Abziehen von Cyclopentadien im Vakuum wird das inzwischen entstandene Dicyclopentadien im Hochvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch eine ca. 3 cm dicke, gepulverte Aktivkohleschicht filtriert, welche auf einer Nutsche (Ø 7 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff angerieben war. Nach ausreichendem Nachspülen mit Tetrachlorkohlenstoff wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 0,6 g = 32 % d.Th.

Fp.: 80 °C MG: 314,5 ($C_{14}H_{18}S_4$)

Analyse:

Berechnet:	53,46 % C	5,77 % H	40,77 % S
Gefunden :	53,50 % C	5,68 % H	40,39 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

5,63 ppm (M: -CH=CH-)

3,42 ppm (D: -SCH- 2x)

2,46 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

2,45 ppm (bM: 7 Protonen)

1,50 ppm (M: 1 Proton)

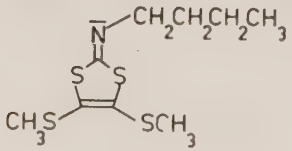
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3030, 2960, 2935, 2920, 2910, 2900, 2880, 2870, 2840, 1450, 1430, 1410, 1310, 1295, 1275, 1260, 1210, 1165, 970, 945, 905, 895, 865, 790, 775, 740, 705, 695, 680

MS: 314 m/e (Molekülpeak)

2-Butylimino-4,5-dimethylthio-1,3-dithiol (47)



47

1,1 g (0,006 Mol) TTOE und 0,5 g (0,006 Mol) Butylisonitril werden in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff ca. 4 Stunden gerührt. Der Ansatz wird über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60

Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM) gereinigt. Hierbei wird eine rotbraune Zone mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert und das Produkt auf einer Nutsche aus der Kieselgelschicht mit Dichlormethan herausgewaschen, wobei man die obere Säulenzone verwirft. Man erhält ein orangebraunes Öl.

Ausbeute: 1,4 g = 90 % d.Th. (Rohprodukt)

MG: 265,5 ($C_9H_{15}NS_4$)

Analyse:

Berechnet:	40,72 % C	5,70 % H	5,28 % N	48,31 % S
Gefunden :	40,88 % C	5,71 % H	5,14 % N	48,23 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

3;12 ppm (T: =N-CH_2-)
2,44 ppm (S: -SCH_3)
2,42 ppm (S: -SCH_3)
1,53 ppm (bM: -CH_2-CH_2-)
0,89 ppm (M: -CH_3)

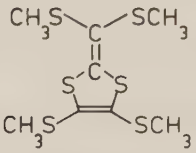
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 3170, 2980, 2950, 2910, 2860, 2820, 1670, 1585, 1490, 1455, 1420, 1350, 1310, 1260, 1215, 1115, 1070, 1020, 990, 970, 915, 895, 850, 790, 760, 745, 700

MS: 265 m/e (Molekülpeak)

4,5-Dimethylthio-2-dimethylthiomethylen-1,3-dithiol (48)



48

Zu einer gerührten Lösung von 2,9 g (0,011 Mol) Triphenylphosphin in ca. 10 ml getrocknetem Dichlormethan p.A. (Molekularsieb 4A, bas. Al_2O_3) werden unter Argonatatmosphäre über einen Zeitraum von ca. eineinhalb Stunden 1,0 g (0,0055 Mol) TTOE in ca. 20 ml Dichlormethan p.A. hinzugetropft. Man läßt dann noch ca. 12 Stunden rühren, dampft im Vakuum ein, löst den Rückstand in etwa 50 ml CS_2 und versetzt mit etwas elementarem Schwefel. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Petrolether gelöst. Dabei bleibt der überwiegende Teil von Triphenylphosphinsulfid zurück. Reste werden über eine kurze Kieselgelsäule (8 cm hoch, 2,5 cm Ø Kieselgel 60, Korngröße 0,063 - 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM) durch Eluieren mit 1000 - 1200 ml Petrolether entfernt. Die Umkristallisation in Petrolether liefert gelbe Kristalle.

Ausbeute: 0,65 g = 90 % d.Th. (Rohprodukt)

Fp.: 46 °C MG: 300,5 ($C_8H_{12}S_6$)

Analyse:

Berechnet:	31,96 % C	4,02 % H	64,00 % S
Gefunden :	32,07 % C	3,78 % H	63,94 % S

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)

2,41 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

2,30 ppm (S: $-SCH_3$ 2x)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)

siehe theoretischer Teil

IR: 2900, 1530 (schwach), 1490 (schwach), 1415, 965, 890, 870, 755

Raman: 1530 (stark), 1490 (stark)

MS: 300 m/e (Molekülpeak)

Literaturverzeichnis

1) Thomas Kissel, Dissertation Marburg (1976)

2) W. Kuster und P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 96, 3502 (1974)

3) Y. Sakurada, Mem. Coll. Sci., Kyoto A 10, 81 (1926)

4) M. Matsui, Mem. Coll. Eng., Kyoto 1, 285 (1908)

5) B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus
Chem. Ber. 60, 2528 (1927)

6) H.M. Woodburn und C.E. Sroog, J. Org. Chem. 17, 371 (1952)

7) M. Herrmann, J. Prakt. Chem. 79, 448 (1860)

8) M. Guignet, Bull. Soc. chim. France 3, 111 (1861)

9) O. Loew, Z. Chem. 1, 723 (1865); 2, 173 (1866);
4, 622 (1868)

10) C. Reichel, Ber. Österr. Ges. Förd. Chem. Ind. 13 (1879)

11) H. Hoppe, Dissertation Marburg (1973)

12) K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974)

13) H.D. Hartzler, U.S. Patent 3717619 20.2.1973
C.A. 78, 137673 b (1973)

14) H.O. Jones und H.S. Tasker, J. Chem. Soc. XCV 1904 (1909)

15) C. Trebaul, Bull. Soc. chim. France. 1102 (1973)

16) R.A. Slater, Quart. Rep. Sulf. Chem. 3, 4, 360 (1968)

17) P. Reynaud und C. Moreau, Bull. Soc. chim. France.
2999 (1964)

18) a) M.J. Janssen und J. Sandström, Tetrahedron 20, 2339 (1964)
b) Übersicht: M.J. Janssen in S. Patai (ed.): The chemistry of carboxylic acids and esters, Chap. 15 p. 705 ff, Wiley 1969

19) S.G. Smith und M.O'Leary, J. Org. Chem. 28, 2825 (1963)

20) R. Roger und D.C. Neilson, Chem. Rev. 61, 179 (1961)

21) T.L. Cottrell: The strengths of chemical bonds, Butterworth, 1958

22) M. Renson und J. Bidaine, Bull. Soc. Chim. Belges 70, 519 (1961)

23) R.J. Morath und G.W. Stacy in S. Patai (ed.): The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Chap. 8, p. 351 Wiley 1970

24) P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 671, (1974)

25) D.A. Peak und F. Stansfield, J. Chem. Soc. 4067 (1952)

26) W. Stork und R. Mattes, Angew. Chem. 87, 452 (1975)

27) Th. Kissel, Diplomarbeit Marburg (April 1975)

28) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967)

29) W.C. Smith, Angew. Chem. 74, 742 (1962)

30) G. Gölz, Dissertation Marburg (1973)

31) W. Krack, Dissertation Marburg (1975)

32) J.C. Wesdorp und Mitarbeiter, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93/7, 184 (1974)

33) U. Schöllkopf und Mitarbeiter, Chem. Ber. 97, 1527 (1964)

34) K. Thimm und J. Voß, Tetrahedron Lett. 8, 537 - 540 (1975)

35) A.K. Bhattacharya, A.G. Hortmann, J. Org. Chem. 39, 95 (1974)

36) E.V. Dehmlov, Angew. Chemie 5, 187 (1974)

37) M. Narita und C.U. Pittmann, Synthesis 1976, 508

38) Vortrag von Prof. Dr. P.E. Iversen, Aarhus/Dänemark bei einem Pharmazeutischen Kolloquium in Marburg/Lahn am 23.11.1976 über neue Ergebnisse aus der organischen Elektrosynthese

39) F.C.V. Larsson, L. Brandsma und S.O. Lawesson, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 93/9-10, 258 (1974)

40) H.L. Goering, J.N. Eikenberry und G.S. Koermer, J. Am. Chem. Soc. 93/22, 5913 (1971)

41) S. Tanaka und S. Okano, Bull. Chem. Soc. Jap. 50 (1977) 1, 220 - 21

42) D. Lecadet, D. Paquer und A. Thullius, C.R. Acad. Sci. Ser. C 276/1, 875 (1973)

43) E. Mühlbauer und W. Weiss, German Patent 1233882 (1965) Farbenfabriken Bayer AG.: C.A. 66, 95023 (1967)

44) G. Zumach und E. Kühle, Angew. Chem. 82, 63 (1970) Angew. Chem. Internat. Edit. 9, 54 (1970)

45) E.C. Taylor, Advances in Organic Chemistry, Volume 8, Seite 106, Wiley-Interscience Publishers, New York 1972

46) G. Simchen und W. Kober, Synthesis (1976), 259

47) N. Schindler, Synthesis (1971), 656

48) F. Runge, Z. El-Hewehi, H.J. Renner und E. Taeger, J. Prakt. Chem. 11, 284 (1960)

49) A. Schoenberg, E. Singer, E. Frese und K. Praefke, Chem. Ber. 98/10, 3311 - 17 (1965)

50) J.R. Nooi und J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas 80, 244 (1961)

51) K. Hiratani, H. Shiono und M. Okawava, Chemistry Letters, 867 - 870 (1973)

52) S. Wawzonek und S.M. Heilmann, J. Org. Chem. 39, 511 (1974)

53) G. Steimecke, R. Kirmse und E. Hoyer, Z. Chem. 15, 28 (1975)

54) U. Reuter und G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 421, 143 (1976)

55) G. Steimecke und E. Hoyer, DDR-Patent 118282 20.2.1976

56) M. Mizuno, A.F. Garito und M.P. Cava, J.C.S. Chem. Comm. (1978), 18 - 19

57) M. Mizuno, A.F. Garito und M.P. Cava, J.Org.Chem. 41/8, 1484 (1976)

58) R.P. Hatch und S.M. Weinreb, J. Org. Chem. 42/24, 3960 (1977)

59) R.J. Harder und W.C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 83, 3422 (1961)

60) R. Grashey, G. Schroll und M. Weidner, Chemiker-Ztg. 11, 496 (1976)

61) C. Grundmann und J.M. Dean, Angew. Chem. 76, 682 (1964); J. Org. Chem. 30, 2809 (1965)

62) F. Boberg und W. v. Gentzkow, Justus Liebigs Ann. Chem. (1972), 766, 1 - 5

63) R. Schmiedel, Dissertation Marburg/Hannover (1977)

64) W.F.J. Huurdeman, H. Wynberg und D.W. Emerson, Synth. Commun. 2, 7 (1972)

65) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965)

66) U. Agarwala und P. Bhaskara Rao, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, (6), 205 - 7 (1967)

67) D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber. 107, 847 (1974)

68) K.M. Pazdro, Rocz. Chem. 43, 1089 (1969)

69) H.E. Simmons, D.C. Blomstrom und R.D. Vest, J. Am. Chem. Soc. 84, 4782 (1962)

70) Übersicht: R.C. Dougherty, Topics in current chemistry Vol. 45, p. 103 und 104 Springer-Verlag 1974
R.C. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. 90, 5780 (1968)

71) D. Mansuy, J.P. Battioni und J.C. Chottard, J. Am. Chem. Soc. 100/13, 4311 (1978)

72) Nguyen Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, 1972

73) J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967)

74) J. Hamer und J.A. Turner in 1,4-Cycloaddition Reactions, Herausg. J. Hamer, Academic Press, New York und London 1967

75) R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968)

76) A. Schönberg und A. Mustafa, J. Chem. Soc. 387 (1944)

77) G.N. Schrauzer und H.N. Rabinowitz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4297 (1968)

78) P. v. R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92/8, 2377 - 86 (1970)

79) N.L. Allinger und J.T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 94/16, 5746 (1972)

80) K. Alder, G. Stein und S. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 515, 185 (1935)

81) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J.M. Vernon, Chem. Ber. 98, 3992 (1965)

82) a) G. Henssen: Diplomarbeit bzw. Dissertation in Vorbereitung
b) G. Henssen: persönliche Mitteilung

83) D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett und N.D. Canfield, J. Am. Chem. Soc. 93, 2258 (1971)

84) K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970), Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971)

85) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3208 (1964)

86) C.D. Weis, J. Org. Chem. 27, 3520 (1962)

87) J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem. Ber. 97, 3208 (1964)

88) B.A. Hess, Jr. und L.J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 95/12, 3907 (1973)

89) a) D.L. Coffen, Y.C. Poon und M.L. Lee, J. Am. Chem. Soc. 93, 4627 (1971)
b) W. Schroth, F. Billig und A. Zschunke, Z. Chem. 9, 184 (1969)
c) H.J. Eggelte und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 86, 381 (1974)

90) A. Senning, Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry, Volume 1 (The Sulfur-Sulfur-Bond), Marcel Dekker Inc., New York 1971

91) M. Baumgarth, Chemiker-Ztg. 96/7, 366 (1972)

92) A. Schönberg und B. König, Chem. Ber. 101, 725 - 730 (1968)

93) W.J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1390 (1965)

94) C.R. Johnson, J.E. Keiser und J.C. Sharp, J. Org. Chem. 34, 860 (1969)

95) R. Benassi, U. Folli und D. Jarossi, Synthesis 735 (1974)

96) H. Allgeier und T. Winkler, Tetrahedron Lett. (1976), 215

97) D.M. Vyas und G.W. Hay, Canad. J. Chem. 49, 3755 (1971)

98) K. Friedrich und M. Zamkanei, Tetrahedron Lett. (1977), 25, 2139 - 2140

99) H. Wollweber: Diels-Alder-Reaktion, p. 199, Thieme-Verlag 1972

100) a) F. Arndt, J. Amende und W. Enders, Monatshefte 59, 202 (1932)

b) H. Biltz und H. Paetzold, Liebigs Ann. Chem. 433, 81 (1923)

c) L.F. Fieser und J.L. Hartweil, J. Am. Chem. Soc. 57, 1479 (1935)

101) a) R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964)

b) R. Neidlein, Angew. Chem. 76, 500 (1964)

102) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Sauerstoffverbindungen III 1952 Seite 352, Thieme Verlag

103) a) G.M. Birum und J.L. Dever, Abstr. Am. Chem. Soc. 135th Natl. Meeting, Chicago (Illinois) 1958 p. 101 - P

b) V.A. Kukhtin, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 121, 466 (1958)

104) F. Ramirez und N.B. Desai, J. Am. Chem. Soc. 85, 3252 (1963)

105) Übersicht: G. Scherowsky und J. Weiland, Chem. Ber. 107, 3155 (1974)

E.J. Corey und R.A.E. Winter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2677 (1963)

E.J. Corey und G. Märkl, Tetrahedron Lett. 3201 (1967)

106) A. Schönberg und L.V. Vargha, Chem. Ber. 63, 178 (1930)

107) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, 1. Ergänzungswerk, 16. Band, Seite 425, Systemnummer 789 Verlag J. Springer 1934

108) M.J.S. Dewar und C.A. Ramsden, J. Chem. Soc. Chem. Communi. 18, 688 - 9 (1973)

109) a) O.P. Strausz, J. Font, E.L. Dedio, P. Kebarle und H.E. Gunning, J. Am. Chem. Soc. 89/18, 4805 - 7 (1967)

b) F.M. Benitez und J.R. Grunwell, Tetrahedron Letters 39, 3413 - 3416 (1977)

110) a) I.G. Csizmadia, A.J. Duke, V. Lucchini und G. Modena, J.C.S. Perkin II 1974 (15), 1808 - 12

b) G.H. Schmid, A. Modro, F. Lenz, D.G. Garratt und K. Yates, J. Org. Chem. 41, 2331 (1976)

111) G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena und P. Scrimin, Tetrahedron Letters 11, 911 - 912 (1977)

112) a) H.G. Howard (U.S. Patent 3,035,030 (1962)) Chem. Abstr. 57, 13617 f (1962)

b) S.J. Harris und D.R.M. Walton, J.C.S. Chem. Comm. (1976), 1008 - 9

c) R.S. Sukhai, J. Meijer und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1977) 1, 79

113) U. Thimm, K.P. Zeller und H. Meyer, Chem. Ber. 111, 1549 - 57 (1978)

114) A.C. Hopkinson, J.C.S. Perkin II (1973) 794

115) R. Delaby, P. Piganiol und C. Warolin, Compt. rend. 230, 1671 - 3 (1950)

116) W.H. Mills und B.S. Saunders, J. Chem. Soc. (1931), 537 - 46

117) R.N. Hurd, G.d.l. Mater, G.C.Mc. Elheny, R.J. Turner und V.H. Wallingford, J. Org. Chem. 26, 3980 - 7 (1961)

Lebenslauf

Josef Quante	Geboren am 19. 9. 1947 in Recklinghausen/NRW Vater: Josef Quante, gestorben: 25.3.1959 Mutter: Emilie geb. Weirauch
1.4.1954 - 31.3.1958	Volksschule Oelde/NRW
1.4.1958 - 14.3.1964	Städt. Realschule Oelde/NRW
14.3.1964	"Mittlere Reife"
1.4.1964 - 4.7.1967	Staatl. Aufbaugymnasium Warendorf/NRW
4.7.1967	Abitur
1.10.1967 - 30.9.1969	Pharmazeutisches Praktikum in der Nord-Apotheke Ahlen/NRW
5.9.1969	Pharmazeutische Vorprüfung in Münster/NRW
1.11.1969 - 31.3.1970	Apothekerassistent in der Mohren-Apotheke Gütersloh/NRW
SS 1970 - SS 1973	Pharmaziestudium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main
13.7.1973	Pharmazeutisches Staatsexamen
WS 1973 - SS 1975	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg an der Lahn
18.3.1975	Approbation als Apotheker
13.10.1975	Diplomchemiker-Hauptprüfung

1.12.1975 - 31.3.1977	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartke am Institut für Pharmazeutische Chemie (Marburg/Lahn)
6.6.1977	Diplom im Fach Chemie
seit 1.4.1977	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. K. Hartke am Institut für Pharmazeutische Chemie (Marburg/Lahn)
seit 1.1.1976	Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Marburg

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

in Frankfurt am Main

Dänzer, Egle, Janecke, Kretschmann, Loth, Martienssen, Oelschläger, Schneider, Thoma, Wiegrebe, Wilk,

in Marburg an der Lahn

Aurich, Berndt, Böhme, Försterling, Follmann, Hartke, Hensel, Hoffmann, Kadenbach, Kindl, Krieglstein, Luck, Maier, Reichardt und Schweig.

SPERL